بررسی جدایش میکروسکوپی آلیاژهای آلومینیوم- مس بوسیله آنالیز حرارتی و مدل‌سازی عددی*

محمد حسن عوض‌کننده قراول[۱]		محسن حداد سبزوار[۲]

چکیده

در این تحقیق جدایش میکروسکوپی در آلیاژهای دوتایی آلومینیوم- مس حاوی ۲/۲، ۳/۷ و ۴/۸ درصد وزنی مس با استفاده از آنالیز حرارتی تفاضلی و مدل‌سازی عددی بررسی شد. آلیاژهای مورد نظر با استفاده از یک کوره آنالیز حرارتی تفاضلی با قابلیت کوینچ نمونه‌ها ذوب و با سرعت‌های ۰/۰۰۸ و ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه منجمد و از دماهای معینی در حین انجماد کوینچ شدند. شکل‌گیری ریزساختار و جدایش میکروسکوپی با در نظر گرفتن و بدون در نظر گرفتن تهی‌جاهای اضافی به صورت عددی مدل‌سازی شد و مشخص گردید که در نظر گرفتن تهی‌جاهای اضافی در مدل‌سازی منجر به توافق بهتر نتایج مدل‌سازی با نتایج تجربی می‌شود.

واژه‌های کلیدی آلیاژهای آلومینیوم- مس، جدایش میکروسکوپی; آنالیز حرارتی; تهی‌جاهای اضافی.

The Study of Micro-segregation in Al-Cu Alloys Using Thermal Analysis and Numerical Modeling

M.H. Avazkonandeh-Gharavol		M. Haddad Sabzevar

Abstract

The micro-segregation in binary Al-Cu alloys containing 2.2, 3.7, and 4.8 wt.% copper was investigated by differential thermal analysis (DTA) and numerical modeling. For this purpose, the alloys were melted using a DTA furnace with the capability of quenching samples during solidification. The melted samples were cooled at 0.008 and 0.083 K/s and subsequently quenched from predetermined temperatures during cooling. The evolution of the microstructure and micro-segregation was modeled with and without considering excess vacancies formed during solidification. It was found that the experimental and modeling results show a better correlation when excess vacancies are considered.

Keywords Al-Cu Binary Alloys; Micro–Segregation; Thermal Analysis; Excess Vacancy.

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱۲/۲۶ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۰/۳ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) استادیار گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشکده مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار.

(۲) نویسنده مسئول: استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد. haddadm@um.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v28i1.33513

مقدمه

علم انجماد یکی از علوم پایه در مهندسی مواد و متالورژی بوده و تعدادی از فرایندهای متالورژیکی مانند ریخته‌گری و جوشکاری با آن در ارتباط هستند. یکی از مهم‌ترین پدیده‌هایی که در حین انجماد رخ می‌دهد جدایش میکروسکوپی است که بر روی خواص مکانیکی و کارپذیری قطعات ریختگی مؤثر است. با توجه به اهمیت صنعتی جدایش میکروسکوپی، مطالعه آن و بویژه مدل‌سازی آن بسیار پیشرفت کرده و امروزه مدل‌های پیشرفته‌ای برای تخمین مقدار جدایش میکروسکوپی (با دقت‌های مختلفی از نظر کمّی) موجود می‌باشد [1-6].

جدایش میکروسکوپی به توزیع غیریکنواخت ترکیب شیمیایی در مقیاس میکروسکوپی (مثل ابعاد دندریت‌ها در انجماد دندریتی) گفته می‌شود و منشأ آن ترمودینامیک انجماد و در نتیجه ضریب جدایش است [7]. ابتدایی‌ترین روش نظری مطالعه انجماد توسط گولیور ارایه گردید که به قانون نمایی جدایش موسوم است. اما فرمول‌بندی ریاضی این نظریه برای اولین بار در سال ۱۹۴۲ توسط شایل ارایه گشت. این رابطه امروزه بیشتر تحت عنوان معادله گولیور- شایل شناخته می‌شود و در معادله (۱) آمده است [8].

$$C_S = k_0 C_0 \left(1-f\right)^{-(1-k_0)} \qquad (۱)$$

پس از کشف ریزآنالیزگر پروب الکترونی (EPMA) پایین بودن دقت این معادله مشخص گردیده و از آن پس نظریه‌های زیادی برای تصحیح این مدل ارایه شدند. این تصحیح‌ها شامل در نظر گرفتن نفوذ برگشتی به درون جامد، مادون انجماد، درشت شدن دندریت‌ها در حین انجماد و اصلاحات ترمودینامیکی بودند [11-9,6-1]. با پیچیده شدن معادله‌های حاکم بر مسئله، حل تحلیلی آن‌ها دشوار شده و از روش‌های عددی برای حل معادله‌های استفاده گردید. امروزه مدل‌های مختلفی وجود دارد که با درجات مختلفی از دقت مسیر انجماد و جدایش میکروسکوپی را محاسبه می‌کنند[1-5].

دو مکانیزم اصلی که در محدوده رایج سرعت‌های سرد شدن رخ می‌دهند، نفوذ برگشتی به درون جامد و درشت شدن بازوهای دندریتی هستند که در ادامه توضیح داده می‌شوند. در نفوذ برگشتی به درون جامد، به خاطر اختلاف غلظت در جامد و مذاب در فصل مشترک جامد/ مذاب، مقداری از عناصر آلیاژی که در فصل مشترک انباشته شده‌اند، به درون جامد نفوذ می‌کنند[1]. این مکانیزم در مراحل انتهایی انجماد که اختلاف غلظت در فصل مشترک جامد/ مذاب زیاد است، اهمیت بیشتری دارد. همچنین با ریزشدن ساختار به خاطر افزایش مساحت فصل مشترک جامد/ مذاب در واحد حجم، نفوذ برگشتی افزایش می‌یابد. نفوذ برگشتی منجر به کاهش جدایش میکروسکوپی می‌شود[6].

نیروی محرکه درشت شدن، نیروی کشش سطحی جامد/ مذاب است و منجر به کاهش جدایش میکروسکوپی می‌شود. درشت شدن بازوهای دندریتی با دو مکانیزم ذوب مجدد و یک‌پارچه شدن اتفاق می‌افتد. در مکانیزم ذوب مجدد، که بیشتر در ابتدای انجماد رخ می‌دهد، بازوهای دندریتی کوچکتر ذوب شده و بازوهای بزرگتر، درشت‌تر می‌شوند. در مکانیزم یک‌پارچه‌شدن، که معمولاً در انتهای انجماد رخ می‌دهد، توده‌ای شدن بازوهای دندریتی ثانویه در نواحی که در فصل مشترک جامد- مذاب انحنای منفی شدیدی دارد، منجر به یک‌پارچه شده چند بازوی دندریتی شده و یک بازوی دندریتی بزرگ‌تر به وجود می‌آید[12].

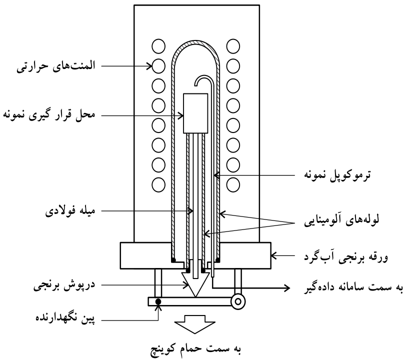
اخیراً تئوری جدیدی برای انجماد توسط فردریکسون و همکارانش ارایه شده است که تأثیر تهی‌جاهای اضافی شکل گرفته در حین انجماد را نیز بر فرایند انجماد در نظر می‌گیرد[13-19] . بر این اساس با افزایش سرعت سرد شدن، مقدار تهی‌جای‌ها از مقدار تعادلی آن‌ها بیش‌تر شده و این مسئله منجر به تغییر بعضی از خواص ترمودینامیکی در حین انجماد می‌شود. به عنوان نمونه می‌توان به کاهش گرمای نهان انجماد و افت دمای ذوب و انجماد اشاره کرد[13,15-18].

هدف از تحقیق حاضر بررسی جدایش میکروسکوپی در سرعت‌های سرد شدن پایین در آلیاژهای آلومینیوم- مس، مخصوصاً در نظر گرفتن

نظریه فردریکسون در مورد جدایش میکروسکوپی می‌باشد. در این باره تمرکز اصلی روی اطلاعات ترمودینامیکی (نمودار فازی) و اطلاعات سینتیکی (ضریب نفوذ) در سرعت‌های سرد کردن مختلف است. اطلاعات ترمودینامیکی با استفاده از تئوری ارایه شده توسط فردریکسون قابل تصحیح است و اطلاعات مربوط به ضریب نفوذ برای اولین بار در تحقیق حاضر به طور مؤثری اصلاح شده و در مدل‌سازی در نظر گرفته می‌شود.

روش تحقیق

برای این تحقیق آلیاژهای دوتایی آلومینیوم- مس از مواد با خلوص بالا تهیه شد. ترکیب دقیق آلیاژ با استفاده از روش طیف‌سنجی گسیل نوری (optical emission spectrometry) تعیین گردید. آلیاژها حاوی ۲/۲، ۳/۷ و ٤/۸ درصد وزنی مس بوده و عنصر آهن به عنوان تنها ناخالصی به مقدار ۰/۰٦ درصد وزنی اندازه‌گیری شد. برای آزمون‌های انجماد از یک کوره آنالیز حرارتی تفاضلی با قابلیت کوینچ نمونه‌ها در حین انجماد استفاده گردید. طرح‌واره این کوره در شکل (۱) آمده است. برای کوینچ کردن نمونه‌ها، پس از رسیدن به دمای از پیش تعیین شده، پین نگه‌دارنده درب پایین کوره آزاد شده و نمونه، میله فولادی و درپوش برنجی بلافاصله به درون حمام کوینچ سقوط می‌کنند. حدود یک گرم از نمونه‌ها با استفاده از این کوره ذوب، برای مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۷۰۰°C نگه‌داشته و سپس با سرعت‌های ۰/۰۰۸ و ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه سرد شدند. در حین سرد شدن، نمونه‌ها از دماهای مشخصی در حین انجماد کوینچ گردیدند. در هر سری یک نمونه بلافاصله پس از پایان انجماد کوینچ شد. در طول انجام آزمون آنالیز حرارتی تفاضلی از جریان گاز آرگون با خلوص بالا (۹۹/۹۹۹%) برای جلوگیری از اکسید شدن نمونه‌ها استفاده گردید. نحوه نام‌گذاری نمونه و پارامترهای مورد استفاده در تولید آن‌ها در جدول‌های (۱) و (۲) آمده است.



شکل ۱ طرح‌واره کوره آنالیز حرارتی تفاضلی با قابلیت کوینچ نمونه‌ها

جدول ۱ نامگذاری نمونه‌های کوینچ شده و دمای کوینچ

غلظت مس (wt.%)	نام نمونه	سرعت سرد شدن (K/s)	دمای کوینچ (°C)
۲/۲	22CuS1	۰/۰۰۸	٦٤٥
	22CuS2		٦٤۰
	22CuS3		٦۱٥
	22CuS4		٥۷۰
	22CuM1	۰/۰۸۳	٦٤٥
	22CuM2		٦٤۰
	22CuM3		٦۱٥
	22CuM4		٥۷۰
۳/۷	37CuS1	۰/۰۰۸	٦٤۰
	37CuS2		٦۳٥
	37CuS3		٦۱٥
	37CuS4		٥۷۰
	37CuM1	۰/۰۸۳	٦٤۰
	37CuM2		٦۳٥
	37CuM3		٦۱٥
	37CuM4		٥۷۰
٤/۸	48CuS1	۰/۰۰۸	٦۳٥
	48CuS2		٦۳۰
	48CuS3		٦۱٥
	48CuS4		٥۷۰
	48CuM1	۰/۰۸۳	٦۳٥
	48CuM2		٦۳۰
	48CuM3		٦۱٥
	48CuM4		٥۷۰

جدول ۲ نامگذاری نمونه‌هایی که پس از پایان انجماد کوینچ شده‌اند و دمای کوینچ

غلظت مس (wt.%)	نام نمونه	سرعت سرد شدن (K/s)	دمای کوینچ (°C)
۲/۲	22CuSF	۰/۰۰۸	۵۳۰
	22CuMF	۰/۰۸۳	۵۳۰
۳/۷	37CuSF	۰/۰۰۸	۵۳۰
	37CuMF	۰/۰۸۳	۵۳۰
٤/۸	48CuSF	۰/۰۰۸	۵۳۰
	48CuMF	۰/۰۸۳	۵۳۰

ریزساختار نمونه‌های کوینچ شده را می‌توان به دو جزء ریزساختاری تقسیم کرد. جزء اول شامل دندریت‌های درشت فاز α_{Al} اولیه است که قبل از کوینچ کردن نمونه تشکیل شده است. جزء دوم ریزساختاری، مذاب کوینچ شده است که خود شامل دندریت‌های بسیار ظریف فاز α_{Al} اولیه و ساختار یوتکتیک است که در اثر کوینچ تشکیل شده است. در ادامه مقاله جزء ریزساختاری اول «فاز اولیه» و جزء ریزساختاری دوم «مذاب کوینچ شده» نامیده می‌شود. نمونه‌ها با استفاده از روش‌های متداول برای بررسی‌های ریزساختاری آماده و ریزساختار آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری به صورت کیفی و کمّی بررسی شدند. برای تعیین درصد فازها، نمونه‌ها در محلول HF-0.5% (۰/۵ میلی‌لیتر اسید هیدروفلوئوریک و ۹۹/۵ میلی‌لیتر آب مقطر) حک‌کاری گردیدند. درصد فازها با استفاده از روش نقطه‌شماری سریع بر اساس استاندارد ASTM E562-11 اندازه گرفته شد. فاصله بازوهای دندریتی با استفاده از نرم‌افزار کیلیمیکس (Clemex) و پس از حک‌کاری در محلول کِلِر (۲ میلی‌لیتر اسید هیدروفلوئوریک، ۳ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک، ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک و ۱۹۰ میلی‌لیتر آب مقطر) اندازه‌گیری شد.

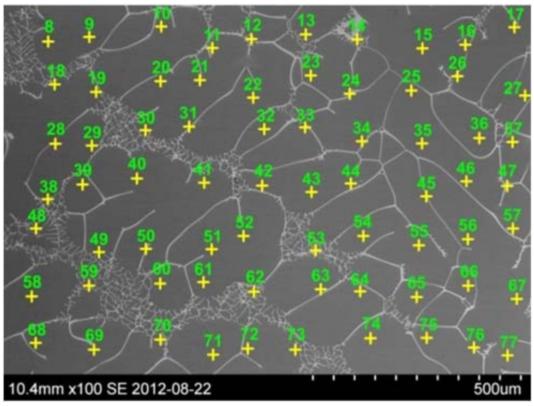
در نمونه‌هایی که پس از پایان انجماد کوینچ شده بودند، پروفیل غلظتی در فاز α_{Al} اولیه با استفاده از آنالیز نقطه‌ای میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی اشعه ایکس تعیین شد. قبل از انجام آنالیزها، دستگاه مورد استفاده با استفاده از نمونه‌های استانداردی حاوی ۳، ٦ و ۱۰ درصد وزنی مس کالیبره گردید. برای تعیین پروفیل غلظتی حدود ۱۰۰ آنالیز نقطه‌ای انجام گرفت و سپس این آنالیزهای نقطه‌ای با استفاده از روش آماری ارایه شده توسط گانگور [20] به پروفیل غلظتی تبدیل شدند. مثالی از آنالیزهای انجام شده روی نمونه 37CuM2 در شکل (۲) آمده است.

مدل‌سازی

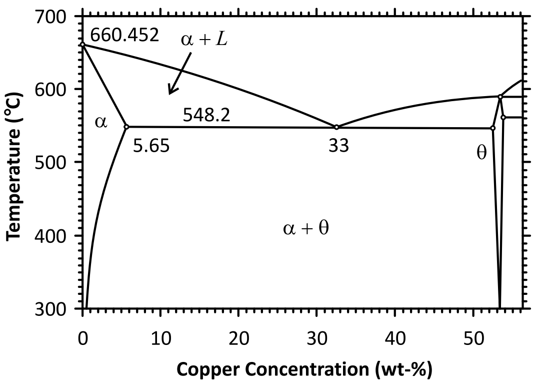
مدل‌سازی ترمودینامیکی نمودار فازی. مدل‌سازی ترمودینامیکی بر اساس روش کلفد (CALPHAD) ارایه شده توسط فلدستد و فردریکسون انجام گرفت[16,17]. نمودار فازی آلومینیوم- مس در گوشه غنی از آلومینیوم بسیار ساده بوده و حاوی یک استحاله یوتکتیک است (مطابق شکل (۳)). برای شبیه‌سازی انجماد فقط منطقه دوفازی α_{Al} + L (که با فلش در شکل (۳) مشخص شده است) تحلیل شد. در این بخش از سیستم آلیاژی آلومینیوم- مس، فقط فاز جامد α_{Al} با شبکه FCC و فاز مذاب L وجود دارد. برای مدل‌سازی ترمودینامیکی فاز مذاب یک محلول دوتایی از آلومینیوم و مس و فاز جامد یک محلول سه‌تایی از آلومینیوم، مس و تهی‌جا در نظر گرفته شده و انرژی آزاد گیبس فازهای جامد و مذاب مطابق روابط (۲) و (۳) تعریف گردید.

$$G_m^L = x_A^L\ {}^0G_A^L + x_B^L\ {}^0G_B^L + RT\left(x_A^L \ln x_A^L + x_B^L \ln x_B^L\right) + x_A^L x_B^L \sum_{i=0}^{n}\left[{}^iL_{A,B}^L\left(x_A^L - x_B^L\right)^i\right] \quad (۲)$$

$$G_m^S = x_A^S \times {}^0G_A^S + x_B^S \times {}^0G_B^S + x_{va} \times {}^0G_{va}^A + RT\begin{pmatrix} x_A^S \ln x_A^S + x_B^S \ln x_B^S + \\ x_{va}\ln x_{va} - (1+x_{va})\ln(1+x_{va}) \end{pmatrix} + x_A^S x_B^S \sum_{i=0}^{n}\left[{}^iL_{A,B}^S\left(x_A^S - x_B^S\right)^i\right] + x_B^S x_{va} L_{B,va} \quad (۳)$$



شکل ۲ آنالیزهای طیف سنجی اشعه ایکس نقطه‌ای انجام شده در نمونه 37CuM2 برای رسم پروفیل غلظتی



شکل ۳ گوشه غنی از آلومینیوم در سیستم آلیاژی دوتایی آلومینیوم- مس

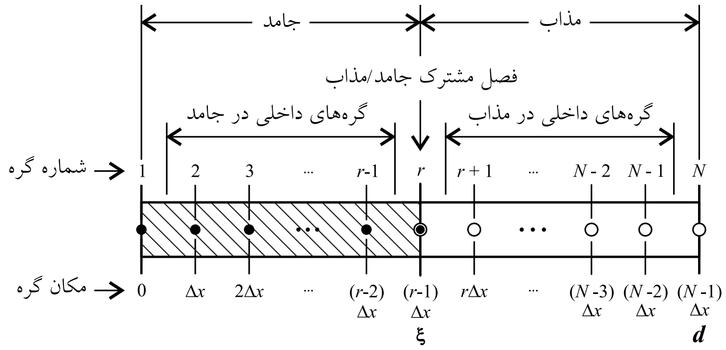
در این روابط، بالانویس L و S به ترتیب نشان‌دهنده حالت مذاب و جامد، x_A، x_B و x_{Va} به ترتیب کسر مولی A، B و تهی‌جاها، ^0G_A و ^0G_B انرژی در حالت خالص A و B، $^iL^S_{A,B}$ و $^iL^L_{A,B}$ ضرایب برهم‌کنش بین عناصر A و B در جامد و مذاب و $L_{A,va}$ و $L_{B,va}$ به ترتیب ضریب برهم‌کنش بین اتم‌های A و تهی‌جاها و ضریب برهم‌کنش بین اتم‌های B و تهی‌جاها هستند. برهم‌کنش بین عناصر آلومینیوم و مس از مرتبه دوم (n = 2) و برهم‌کنش بین اتم‌های آلومینیوم و مس با تهی‌جاها از مرتبه صفرم (n = 0) در نظر گرفته شد. در تمام موارد ضریب‌های برهم‌کنش به صورت خطی به دما ارتباط یافت (L = a×T +b). اطلاعات ترمودینامیکی مورد نیاز برای انرژی آزاد عناصر خالص از مرجع [21]، مقدار تهی‌جاهای تعادلی در آلومینیوم خالص از مرجع [22]، ضرایب برهم‌کنش بین آلومینیوم و مس و ضرایب برهم‌کنش بین مس و تهی‌جاها از مرجع‌های[17,18] و کلیه اطلاعات فیزیکی مورد نیاز (مثل جرم اتمی یا چگالی) از مرجع[23] استخراج گردید. پس از رسم منحنی انرژی آزاد گیبس فازهای جامد و مذاب در دماهای مختلف، مرز بین فازها با استفاده از روش رسم مماس مشترک محاسبه گردید. برای اعمال اثر سرعت سرد شدن مقدار تهی‌جاها تغییر داده شد به طوری‌که منحنی لیکوئیدوس محاسبه شده با اطلاعات تجربی حاصل از آنالیز حرارتی هم‌خوانی مناسبی داشته باشد.

مدل‌سازی عددی جدایش میکروسکوپی. در این مدل قانون دوم فیک در فاز جامد و مذاب به طور جداگانه حل گردید. برای این منظور المانی مطابق شکل (٤) با طول نصف فاصله بازوهای ثانویه دندریتی ($d=\lambda_2/2$) در نظر گرفته و به دوقسمت جامد و مذاب تقسیم شده است. طول قسمت جامد ξ بوده و حاوی r گره است. تعداد کل گره‌ها N و گره شماره r که فصل مشترک بر روی آن قرار دارد در فاز جامد و مذاب مشترک می‌باشد. برای هر فاز می‌توان قانون دوم فیک را به فرم معادله‌های (٤) و (٥) نوشت.

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D_S\left(\frac{\partial^2 C_S}{\partial x^2}\right)_0^{\xi} \qquad (٤)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L\left(\frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2}\right)_{\xi}^{d} \qquad (٥)$$

که در آن C_S، C_L، D_S و D_L به ترتیب غلظت عنصر محلول در جامد و مذاب و ضریب نفوذ عنصر محلول در جامد و مذاب هستند. با توجه به این‌که در انجماد فصل مشترک جامد/ مذاب متحرک است باید شرط مرزی مطابق معادله (٦) را نیز در فصل مشترک در نظر گرفت که نشان‌دهنده سرعت حرکت فصل مشترک در اثر شار عبوری از آن می‌باشد [٢٤].



شکل ٤ طرح‌واره مورد استفاده برای حل معادلات نفوذ در جامد و مذاب

$$\left(D_S \frac{\partial C_S}{\partial x}\right)_\xi - \left(D_L \frac{\partial C_L}{\partial x}\right)_\xi = \left(C_L - C_S\right)\frac{d\xi}{dt} \quad (٦)$$

این معادلات بر اساس روش ارایه شده توسط تنزیلی و هکل (Tanzilli and Heckel) [25] بر اساس فرضیات زیر حل گردید:

۱- فصل مشترک جامد- مذاب در تعادل موضعی است و ترکیب آن در جامد و مذاب از روی نمودار فازی تعادلی خوانده می‌شود.

۲- دمای تمام المان نشان‌داده‌شده در شکل یکنواخت است (درون المان شیب حرارتی وجود ندارد).

۳- انتقال جرم فقط به وسیله نفوذ انجام می‌گیرد و از جابجایی صرف‌نظر شده است.

٤- مورفولوژی فصل مشترک صفحه‌ای در نظر گرفته شد.

۵- انتقال جرم بین المان و نواحی اطراف آن وجود ندارد (ترکیب میانگین المان همواره همان C_0 است). بر این اساس می‌توان شرایط زیر را در نظر گرفت.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=d} = 0 \quad (۷)$$

اعمال شرایط اولیه: در ابتدای اجرای برنامه یک مقدار بسیار اندک جامد (ξ~۰/۰۱µm) در نظر گرفته شده و ترکیب مذاب همان ترکیب متوسط آلیاژ و ترکیب جامد بر اساس ترکیب خط سالیدوس در دمای شروع انجماد تنظیم می‌شود.

اعمال شرایط مرزی: شرایط مرزی بر اساس فرض‌های (۱) و (۵) اعمال گردید. بر اساس فرض شماره (۱)، ترکیب گره‌های فصل مشترک را با ترکیب تعادلی خوانده شده از نمودار فازی در آن دما برای جامد و مذاب مساوی قرار می‌دهیم. بر اساس فرض شماره (۵) ترکیب گره شماره ۱ با گره شماره ۲ و گره شماره N با گره شماره N − 1 برابر در نظر گرفته می‌شود. لذا رابطه‌های (٤) و (۵) در سمت جامد برای گره‌های ۲ تا r − 1 و در سمت مذاب برای گره‌های r + 1 تا N − 1 حل می‌شود. یعنی پس از گذشت زمان *t* از شروع انجماد که دمای المان به T رسیده است داریم:

$$\left(C_S\right)_r^t = C_S^{Eq} \quad (۸)$$

$$\left(C_L\right)_r^t = C_L^{Eq} \quad (۹)$$

$$\left(C_S\right)_1^t = \left(C_S\right)_2^t \quad (۱۰)$$

$$\left(C_L\right)_N^t = \left(C_L\right)_{N-1}^t \quad (۱۱)$$

که بالانویس t نشان‌دهنده زمان و پایین‌نویس شماره گره می‌باشند و C_L^{Eq} و C_S^{Eq} به ترتیب ترکیب سالیدوس و لیکوئیدوس در دمای T بر اساس نمودار فازی هستند.

موازنه جرمی: قبل از به روز رسانی پروفیل غلظتی قانون بقای جرم بررسی می‌شود. به این صورت که مساحت زیر نمودار در هر بازه‌ی زمانی با مساحت آن در شرایط اولیه (که مقدار C_0 است) مقایسه می‌شود. در صورتی که اختلاف آن‌ها کمتر از ۰/۰۱ باشد به روز رسانی پروفیل غلظتی انجام گرفته و در غیر این صورت

مقدار جدید ξ با استفاده از موازنه‌ی جرمی محاسبه شده و بدون به روز رسانی غلظت و سایر شمارنده‌های برنامه این بازه‌ی زمانی مجدداً تکرار می‌شود. برای موازنه جرمی می‌توان از رابطه (۱۲) استفاده کرد.

$$\bar{C}_t = \int_0^{\xi} C_S \times dx_S + \int_{\xi}^{d} C_L \times dx_L = C_0 \times d \qquad (۱۲)$$

که در آن $\bar{C}_t$ ترکیب متوسط آلیاژ (درصد وزنی) در زمان t و x فاصله (میکرومتر) است. در صورتی که انتگرال پیوسته فوق را به شکل مجموع گسسته بنویسیم و آن را ساده کنیم در نهایت رابطه (۱۳) برای تعیین محل دقیق فصل مشترک بر اساس موازنه جرمی حاصل می‌شود.

$$\xi = \frac{C_0 (N-r)(r-1)d - C_L^{com}(r-1)d}{C_S^{com}(N-r) - C_L^{com}(r-1)} \qquad (۱۳)$$

که در آن C_S^{com} و C_L^{com} به ترتیب غلظت مس در جامد و مذاب است که با انتگرال‌گیری عددی از پروفیل غلظتی محاسبه شده به دست می‌آید.

دینامیک نفوذ: با توجه به این‌که حضور تهی‌جاهای اضافی بر ضریب نفوذ هم مؤثر هستند باید اثر حضور آن‌ها بر ضریب نفوذ هم در نظر گرفته شود. این مسئله در گزارش‌های پیشین گروه تحقیقاتی فردریکسون [13-19] در نظر گرفته نشده است. برای در نظر گرفتن حضور تهی‌جاهای اضافی در حین فرآیند انجماد از رابطه (۱٤) استفاده شد. بر اساس این رابطه مقدار ضریب نفوذ تعادلی در یک ثابت که مقدار آن وابسته به سرعت سرد شدن بوده و بر اساس تحلیل ترمودینامیکی محاسبه شده است، ضرب می‌شود. این ضریب که با V^* نشان‌داده می‌شود، حاصل تقسیم مقدار تهی‌جاهای غیر تعادلی به مقدار تهی‌جاهای تعادلی است.

$$D_S^{NEq} = \frac{X_V^{NEq}}{X_V^{Eq}} D_S^{Eq} = V^* D_S^{Eq} \qquad (۱٤)$$

اما یک نکته مهم در مورد تهی‌جاهای اضافی فروکشی (Vacancy condensation or sink) آن‌ها در حین فرآیند انجماد در پشت فصل مشترک است[16]. منظور از فروکشی تهی‌جاها، نفوذ آن‌ها به محل‌های فروکشی تهی‌جاها، مانند مرز دانه‌ها، می‌باشد.

در این پایان نامه روش جدیدی برای در نظر گرفتن فروکشی تهی‌جاها که به طور مستقیم در محاسبات جدایش میکروسکوپی قابل استفاده است به شرح زیر ارایه می‌شود. در ابتدا فرض می‌شود که در جامد ضریب نفوذ در گره شماره $r-1$ همواره مقدار ضریب نفوذ غیر تعادلی (D_S^{NEq}) مطابق رابطه (۱٤) و در گره شماره ۲ مقدار D_2 که با زمان تغییر می‌کند را دارد. اگر فرض شود که مقدار ضریب نفوذ به طور خطی بین این دو گره تغییر کند رابطه (۱۵) را خواهیم داشت.

$$D_i = D_2 + \left(D_S^{NEq} - D_2\right)\frac{i-2}{r-3} \qquad (۱۵)$$

که در آن i شماره گره و D_i ضریب نفوذ در گره شماره i-ام هستند. همان‌طور که مشخص است اگر $i = 2$ آنگاه $D_i = D_2$ و اگر $i = r - 1$ آنگاه $D_i = D_S^{NEq}$ خواهد بود. اما در مورد D_2 نیز می‌توان فرض کرد که مقدار آن به طور خطی بین ضریب نفوذ غیر تعادلی (D_S^{NEq}) در ابتدای انجماد تا ضریب نفوذ تعادلی (D_S^{Eq}) در انتهای انجماد تغییر می‌کند. این فرض بر این اساس انجام گرفته که در ابتدای انجماد که مقدار جامد بسیار اندک است مقدار ضریب نفوذ در تمام فاز جامد یکسان و معادل ضریب نفوذ غیر تعادلی است اما با انجام شدن فرآیند انجماد و افزایش مقدار جامد، در پشت جبهه انجماد مقدار آن کاهش یافته تا به حداقل مقدار ممکن یعنی مقدار تعادلی برسد. البته وابسته به شرایط ممکن است مقدار آن خیلی زودتر از پایان انجماد به مقدار تعادلی برسد یا حتی تا پایان انجماد نیز مقدار آن به مقدار تعادلی نرسد اما این ساده‌ترین فرضیه قابل پیاده‌سازی در الگوریتم محاسباتی فوق است. همچنین فرض تغییرات خطی آن با زمان و مکان به دلیل سادگی در پیاده‌سازی الگوریتم رایانه‌ای آن می‌باشد. بر این

اساس می‌توان رابطه (١٦) را برای تغییر مقدار D_2 با زمان ارایه کرد.

$$D_2 = D_S^{Eq}\left(V^* + \left(1 - V^*\right)\frac{t}{t_f} \right) \qquad (١٦)$$

بر اساس موارد ذکر شده در بالا سه سری محاسبه برای جدایش میکروسکوپی با استفاده از اطلاعات ورودی مختلف به شرح زیر انجام گرفت:

اطلاعات ترمودینامیکی و سینتکی تعادلی. که در ادامه گزارش به آن عنوان «EqPD» اطلاق شده و در آن اطلاعات ترمودینامیکی از نمودار فازی تعادلی و اطلاعات سینتیکی تعادلی نیز از مراجع رایج استخراج گردید[23].

اطلاعات ترمودینامیکی غیر تعادلی و سینتیکی تعادلی. که «NEPD» نامیده شد و در آن اطلاعات ترمودینامیکی از نمودار فازی غیر تعادلی محاسبه شده در این تحقیق و اطلاعات سینتیکی از مراجع استفاده گردیدند.

اطلاعات ترمودینامیکی و سینتیکی غیر تعادلی. که در آن اطلاعات ترمودینامیکی و سینتیکی برای در نظر گرفتن حضور تهی‌جاها تصحیح گردید که « NEPD DyDiXt» نامیده شد.

مراحل پیاده‌سازی مدل فوق به طور خلاصه در شکل (۵) آمده است. خروجی اصلی برنامه شامل پروفیل غلظتی در جامد و مذاب و منحنی انجماد می‌باشد. پارامترهای فیزیکی مورد استفاده به همراه مرجع آن در جدول (۳) ارایه شده است.

نتایج و بحث

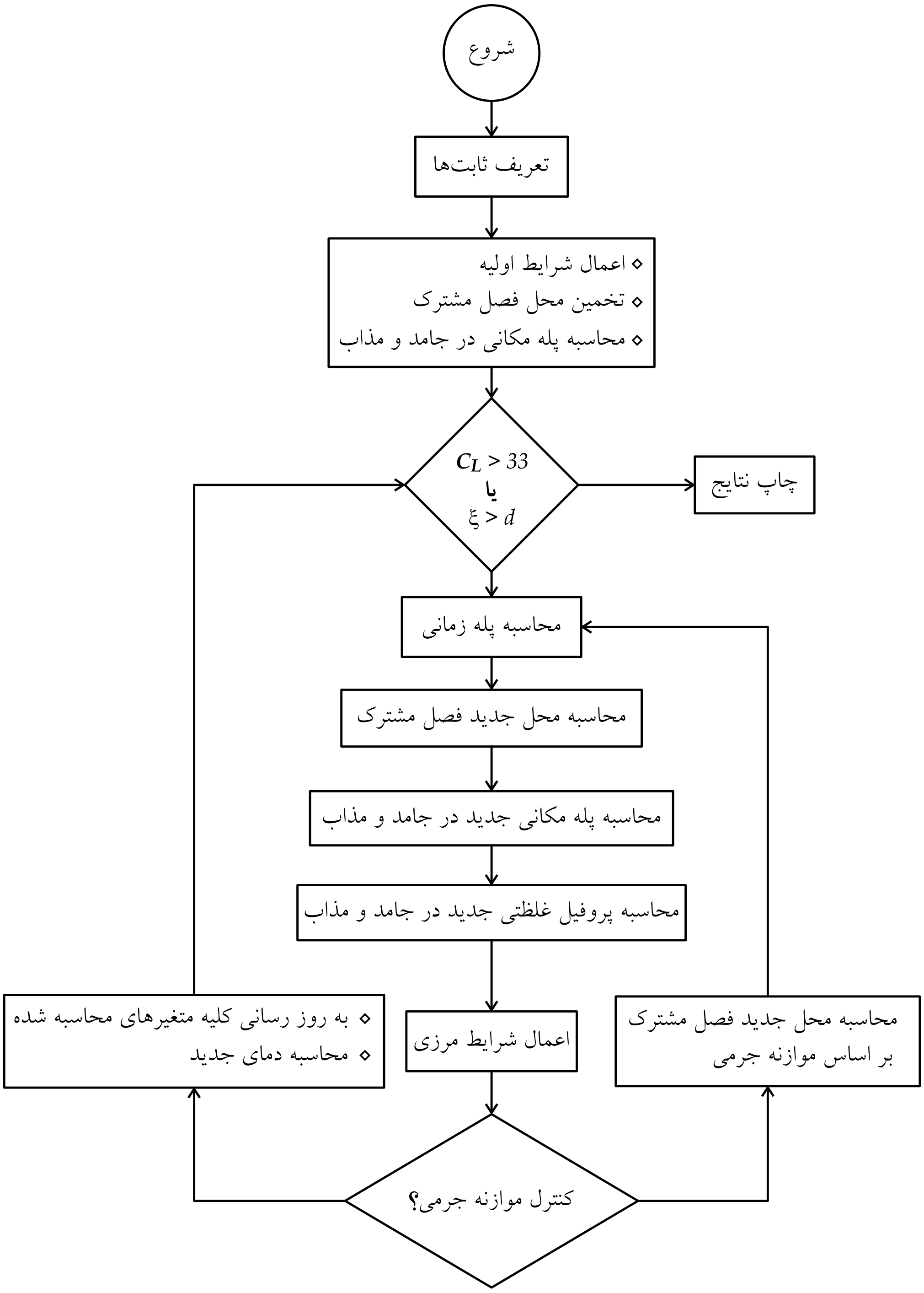
آنالیز حرارتی. منحنی‌های سرد شدن تعدادی از نمونه‌های سری 48CuM در شکل (٦) به عنوان مثال آمده است. منحنی‌های سرد شدن صاف و تکرارپذیر هستند. منحنی‌های آنالیز حرارتی تفاضلی نمونه‌هایی که پس از پایان انجماد کوینچ شده‌اند در شکل (۷) دیده می‌شود. اطلاعات حاصله از آنالیز حرارتی در جدول (٤) آمده است. بر اساس نتایج ارایه شده در شکل (۷) و جدول (٤) می‌توان گفت که دو پیک در این منحنی‌ها قابل مشاهده است که به شرح زیر هستند:

الف) پیک مربوط به شروع انجماد فاز محلول جامد آلومینیوم (α_{Al})،

ب) پیک مربوط به انجماد یوتکتیک

دمای شروع هر دو پیک با افزایش مقدار مس و سرعت سرد شدن کاهش می‌یابد. در آلیاژ حاوی ۲/۲ درصد وزنی مس در سرعت ۰/۰۰۸ درجه بر ثانیه پیک مربوط به انجماد یوتکتیک مشاهده نمی‌شود. اما بر اساس ریزساختار آن (که در بخش بعدی ارایه می‌گردد) در این نمونه نیز ساختار یوتکتیک تشکیل شده است. احتمالاً علت آن به خاطر حساسیت ناکافی آنالیز حرارتی مورد استفاده بوده چرا که مقدار یوتکتیک در ساختار نهایی این نمونه بسیار اندک است. برای آلیاژهای مورد بررسی، اطلاعات ترمودینامیکی که می‌توان از نمودار فازی تعادلی استخراج کرد در جدول (۵) آمده است. اولین نکته قابل مشاهده از مقایسه اطلاعات تعادلی (جدول (۵)) با اطلاعات تجربی حاصل از این تحقیق (جدول (٤))، اختلاف در روند تغییر دامنه انجماد با تغییر مقدار مس است. از مقایسه ستون‌های مربوط به دامنه انجماد در جدول‌های (٤) و (۵)، مشخص است که دامنه انجماد تجربی (جدول (٤)) به مراتب بیش‌تر از دامنه انجماد نظری است (جدول (۵)). همچنین روند تغییرات دامنه انجماد با تغییر مقدار مس از نظر تجربی و نظری متفاوت است. بر اساس اطلاعات تعادلی (جدول (۵)) با افزایش مقدار مس (از ۲/۲ به ٤/۸ درصد وزنی مس) دامنه انجماد افزایش می‌یابد اما در اطلاعات تجربی با افزایش مقدار مس دامنه انجماد کاهش می‌یابد. علت اصلی آن انجماد غیر تعادلی است که در نتیجه آن انجماد کلیه آلیاژها، در

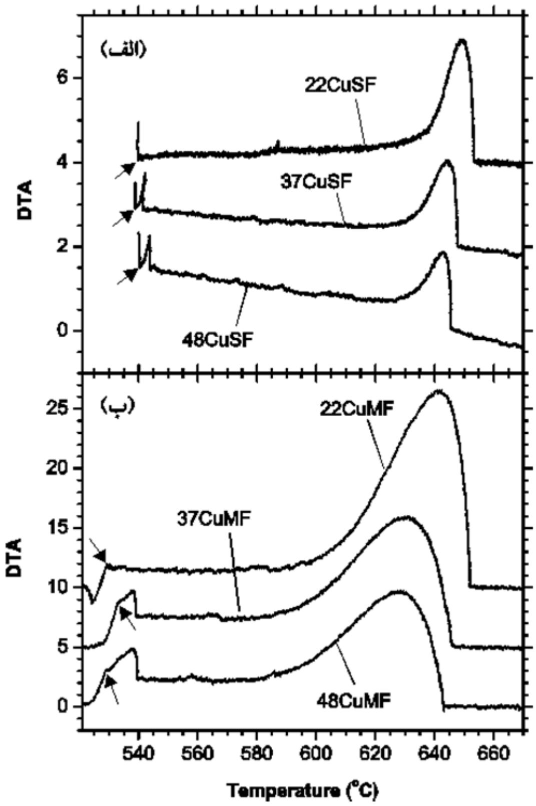
یک سرعت سرد شدن مشخص، در دمای یوتکتیک مشابهی خاتمه می‌یابد. اما با توجه به این که با افزایش مقدار مس دمای شروع انجماد کاهش می‌یابد لذا با افزایش مقدار عناصر آلیاژی دامنه انجماد کاهش می‌یابد.



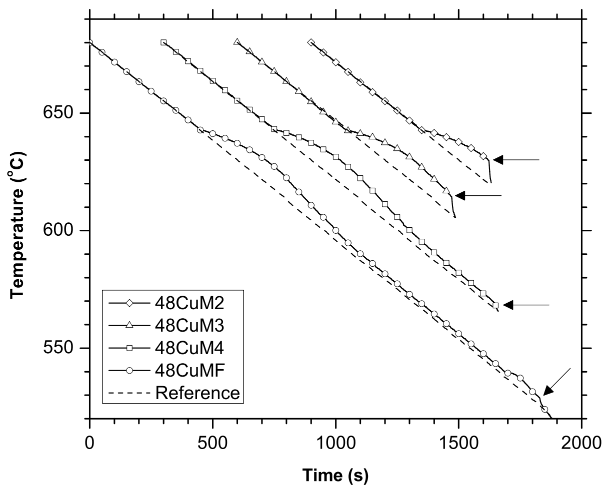
شکل ۵ مراحل پیاده‌سازی مدل‌سازی عددی جدایش میکروسکوپی

جدول ۳ پارامترهای فیزیکی مورد استفاده در مدل‌سازی جدایش میکروسکوپی

پارامتر	یکا	مقدار	مرجع
جرم مولی آلومینیوم	g	٢٦/٩٨١	[٢٣]
جرم مولی مس		٦٣/٥٤	[٢٣]
جرم مولی منیزیم		٢٤/٣٠٥	[٢٣]
چگالی آلومینیوم	$g.cm^{-3}$	٢/٧	[٢٣]
چگالی مس		٨/٩٤	[٢٣]
چگالی منیزیم		١/٧٣٨	[٢٣]
ضریب نفوذ مس در آلومینیوم جامد	$(\mu m)^2.s^{-1}$	$6.54\times10^7 \exp\left(-\frac{1.36\times10^4}{RT}\right)$	[٢٣]
ضریب نفوذ منیزیم در آلومینیوم جامد		$1.24\times10^8 \exp\left(-\frac{1.304\times10^5}{RT}\right)$	[٢٣]
ضریب نفوذ مس در آلومینیوم مذاب		2.4×10^3	[٢٦]
ضریب نفوذ منیزیم در آلومینیوم مذاب		$9.9\times10^7 \exp\left(-\frac{7.16\times10^4}{RT}\right)$	[٢٧]



شکل ۷ منحنی‌های آنالیز حرارتی تفاضلی در سرعت‌های سرد شدن الف) ۰/۰۰۸ و ب) ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه



شکل ٦ منحنی سرد شدن تعدادی از نمونه‌های سری 48CuM

جدول ٤ نتایج آنالیز حرارتی

نام آلیاژ	سرعت سرد شدن (K/s)	دمای شروع انجماد (°C)			مادون انجماد (°C)		دامنه انجماد* (°C)	زمان انجماد (s)
		اولیه	یوتکتیک		نوک دندریت	یوتکتیک		
22Cu	۰/۰۰۸	٦٥٣	–		٢/٤	–	۱۱۰**	۱۳۲۲۷**
	۰/۰۸۳	٦٥۰	٥٣٩		٥/٤	٩/٢	۱۱۱	۱۳٦٤
37Cu	۰/۰۰۸	٦٤٨	٥٤٣		٤	٥/٢	۱۰٥	۱۲٦٧٢
	۰/۰۸۳	٦٤٦	٥٣٩		٦	٩/٢	۱۰٧	۱۳۱۱
48Cu	۰/۰۰۸	٦٤٦	٥٤٤		٢/٨	٤/٢	۱۰٢	۱۱۱۳۰
	۰/۰۸۳	٦٤٣	٥٣٩		٥/٨	٩/٢	۱۰٤	۱٢٥۰

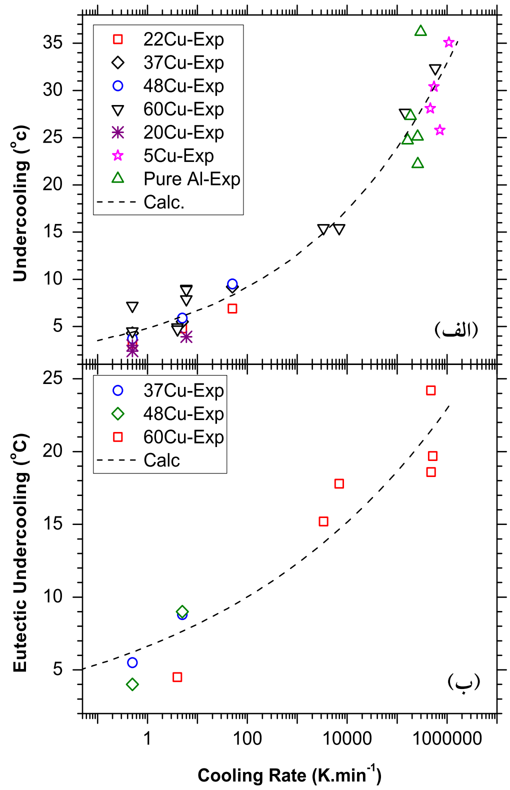
جدول ٥ اطلاعات استخراج شده از نمودار فازی برای آلیاژهای مورد استفاده

نام آلیاژ	دمای لیکوئیدوس (°C)	دمای سالیدوس (°C)	دامنه انجماد (°C)
22Cu	٦٥٥/٤	٦۱٣/٣	٤٢/۱
37Cu	٦٥٢	٥٨٤	٦٨
48Cu	٦٤٨/٨	٥٦٣/٥	٨٥/٣

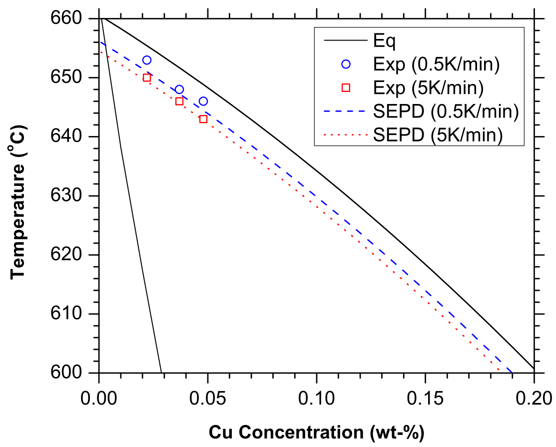
همچنین بر اساس نتایج موجود در جدول (٤)، می‌توان دید که با افزایش مقدار عنصر آلیاژی در یک سرعت سرد شدن ثابت یا افزایش سرعت سرد شدن برای یک آلیاژ مشخص مقدار مادون انجماد افزایش می‌یابد. می‌توان مقدار مادون انجماد را به روش نیمه تجربی (semi-empirical) با استفاده از تابعی مطابق رابطه (۱٧) بر اساس سرعت سرد شدن تخمین زد.

$$\Delta T = k_{UP}\left(\frac{dT}{dt}\right)^{n_{UP}} \qquad (۱٧)$$

در این رابطه ΔT و dT/dt به ترتیب مادون انجماد (درجه سانتیگراد) و سرعت سرد شدن (درجه بر دقیقه) بوده و k_{UP} و n_{UP} دو متغیر آزاد هستند که با توجه به شرایط تجربی مورد استفاده تعیین می‌شوند. برای تخمین بهتر پارامترهای آزاد این معادله، باید تعداد اطلاعات تجربی مورد استفاده تا حد ممکن زیاد باشند و لذا برای افزایش محدوده سرعت سرد شدن و ترکیب شیمیایی، از اطلاعات موجود در سایر مقالات [۱٧، ۱٨] به همراه اطلاعات حاصله از تحقیق حاضر استفاده شد و مقدار k_{UP} و n_{UP} به ترتیب ٤/٨٤ و ۰/۱٤ تخمین زده شد. می‌توان به روش مشابه دمای یوتکتیک را نیز تعیین کرد. در این رابطه مقدار k_{UE} و n_{UE} به ترتیب ٦/٦٢ و ۰/۰٩ تعیین گردیدند. نتایج تجربی حاصله برای مادون انجماد به همراه منحنی حاصل از تابع نیمه تجربی در شکل (٨) آمده است. بر اساس این رابطه می‌توان برای هر سرعت سرد شدن یک منحنی لیکوئیدوس نیمه تجربی رسم کرد که در شکل (٩) دیده می‌شود.



شکل ۸ مقدار مادون انجماد نوک دندریت اندازه‌گیری شده به همراه نمودار تطابق داده شده به آن برای مادون انجماد الف) نوک دندریت و ب) یوتکتیک.



شکل ۹ الف) نمودار فازی تعادلی و نمودارهای فازی غیرتعادلی نیمه تجربی برای آلیاژهای آلومینیوم–مس. منحنی لیکوئیدوس تعادلی، منحنی لیکوئیدوس نیمه تجربی و اطلاعات تجربی برای سرعت سرد شدن ب) ۰/۰۰۸، ج) ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه

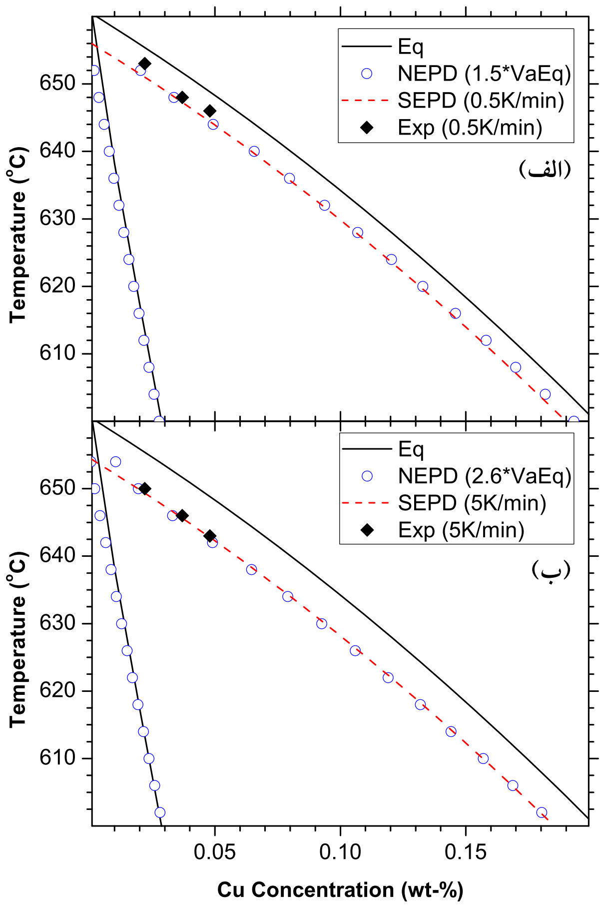
مدل‌سازی ترمودینامیکی نمودار فازی

نتایج حاصل از مدل‌سازی ترمودینامیکی نمودار فازی با در نظر گرفتن تهی‌جاها برای نمودار فازی آلومینیوم–مس در شکل (۱۰) آمده است. در این شکل نمودار فازی تعادلی و منحنی‌های لیکوئیدوس نیمه تجربی (شکل (۹)) نیز برای مقایسه آورده شده‌اند. برای رسم این نمودار، مقدار تهی‌جاها در رابطه (۳) تغییر یافته تا منحنی لیکوئیدوس محاسبه شده بر منحنی لیکوئیدوس نیمه تجربی (شکل (۹)) منطبق گردد. بر اساس این شکل مشخص است که خط لیکوئیدوس غیر تعادلی محاسبه شده با استفاده از روش کلفد (خط‌های NEPD) به خوبی بر خط لیکوئیدوس غیر تعادلی نیمه تجربی (خط‌های SEPD) منطبق است. با تقسیم مقدار تهی‌جاها به مقدار تعادلی تهی‌جاها ضریبی به دست می‌آید که نشان‌دهنده مقدار تهی‌جاهای غیر تعادلی است. مقدار این ضریب در سرعت‌های ۰/۰۰۸ و ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه به ترتیب ۱/۵ و ۲/٦ می‌باشند. در واقع این ضریب نشان‌می‌دهد که در سرعت‌های سرد شدن ۰/۰۰۸ و ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه مقدار تهی‌جاها ۱/۵ و ۲/٦ برابر مقدار تعادلی است. در مورد خط سالیدوس اطلاعات تجربی در شرایط غیر تعادلی برای مقایسه در دسترس نمی‌باشد اما می‌توان مشاهده کرد که با افزایش مقدار تهی‌جاها مقدار حلالیت در دمای یوتکتیک افزایش می‌یابد. با افزایش سرعت از ۰/۰۰۸ به ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه مقدار حلالیت در دمای یوتکتیک از ٥/٦٥ برای حالت تعادلی به ترتیب به ٥/٦٧ و ٥/٨۰ درصد وزنی خواهد رسید اما ترکیب نقطه یوتکتیک تغییری نمی‌کند. اثر در نظر گرفتن تهی‌جاها بر خط لیکوئیدوس بیش‌تر از سالیدوس است. در مورد لیکوئیدوس، دما کاهش یافته اما شیب خط تقریباً ثابت است. اما در مورد خط سالیدوس تغییر اصلی در شیب آن رخ می‌دهد. بر اساس شکل (۱۰) مشخص است که در سرعت ۰/۰۰۸ درجه بر ثانیه تغییر بسیار اندکی در خط سالیدوس مشاهده می‌شود و خط سالیدوس محاسبه شده تقریباً بر خط سالیدوس تعادلی منطبق است. اما با افزایش سرعت سرد شدن به ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه تغییر در خط سالیدوس نیز مشهودتر می‌شود.

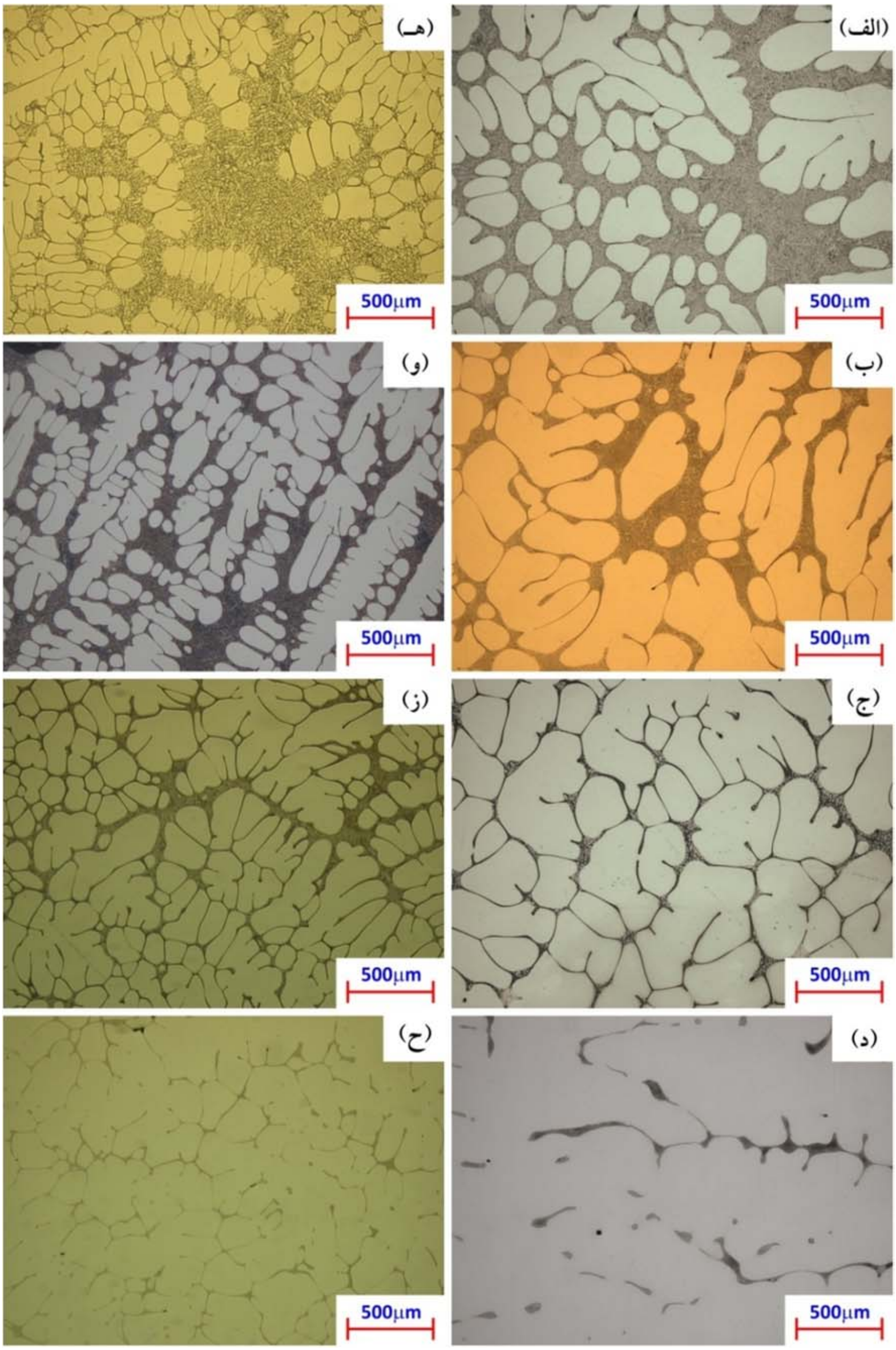
خطوط لیکوئیدوس و سالیدوس محاسبه شده در بخش‌های بعدی برای محاسبات استفاده می‌گردند.

ریزساختار

ریزساختار قطعات ریختگی اهمیت فراوانی داشته چرا که به طور عمده خواص نهایی قطعه را کنترل می‌کند. پارامترهای مهم در ریزساختار نهایی قطعه ریختگی، فازهای تشکیل شده در آن و ابعاد ریزساختار می‌باشد. معمولاً در ساختار قطعات ریختگی‌ای که امکان رخ دادن استحاله یوتکتیک وجود دارد، وابسته به شرایط تجربی مورد استفاده مثل ترکیب شیمیایی آلیاژ یا سرعت سرد شدن آن، مقداری فاز ثانویه (یا یوتکتیک) غیر تعادلی در آخرین مراحل انجماد شکل می‌گیرد. همچنین ساختارهای ریزتر به خاطر قابلیت تغییر فرم یکنواخت‌تر مناسب‌تر هستند. یکی از مشخصه‌های مهم در ساختار قطعه‌های ریختگی فاصله بازوهای دندریتی است و تعدادی از خواص مکانیکی قطعه در ارتباط با این مشخصه ارزیابی می‌شوند. لذا دو پارامتر اصلی در مشخصه‌یابی ریزساختار مقدار فاز ثانویه غیر تعادلی و ابعاد ریزساختار می‌باشد.



شکل ١٠ نمودار فازی تعادلی (Eq) و غیر تعادلی رسم شده با روش کلفد (NEPD) در مقایسه با منحنی لیکوئیدوس غیر تعادلی نیمه تجربی (SEPD) و نقاط تجربی اندازه‌گیری شده در تحقیق حاضر در سرعت سرد کردن الف) ٠/٠٠٨، ب) ٠/٠٨٣ درجه بر ثانیه



شکل ۱۱ ریزساختار نمونه‌های کوینچ شده آلیاژ 48Cu. الف) 48CuS1، ب) 48CuS2، ج) 48CuS3، د) 48CuS4، هـ) 48CuM1، و) 48CuM2، ز) 48CuM3، ح) 48CuM4. کلیه تصویرها در بزرگ‌نمایی ۵۰ برابر هستند

به عنوان مثالی از ساختارهای کوینچ شده، ریز ساختار نمونه‌های کوینچ شده آلیاژ 48Cu در شکل (۱۱) آورده شده‌اند. نتایج حاصل از متالوگرافی کمّی کلیه نمونه‌ها در جدول (٦) آمده است. از مقایسه نتایج ارایه شده در این شکل‌ها و جدول‌ها، موارد زیر حاصل می‌شود:

١- در ترکیب شیمیایی ثابت، با افزایش سرعت سرد شدن از ۰/۰۰۸ به ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه ساختار ریزتر می‌شود. در سرعت سرد شدن ۰/۰۰۸ درجه بر ثانیه ساختار بسیار درشت بوده و دندریت‌ها مورفولوژی گلوبولار دارند و شاخه‌زنی دندریت‌ها بسیار محدود است. در سرعت سرد شدن ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه ساختار ریزتر شده و شاخه‌زنی دندریت‌ها با فرکانس بالاتری انجام می‌شود.

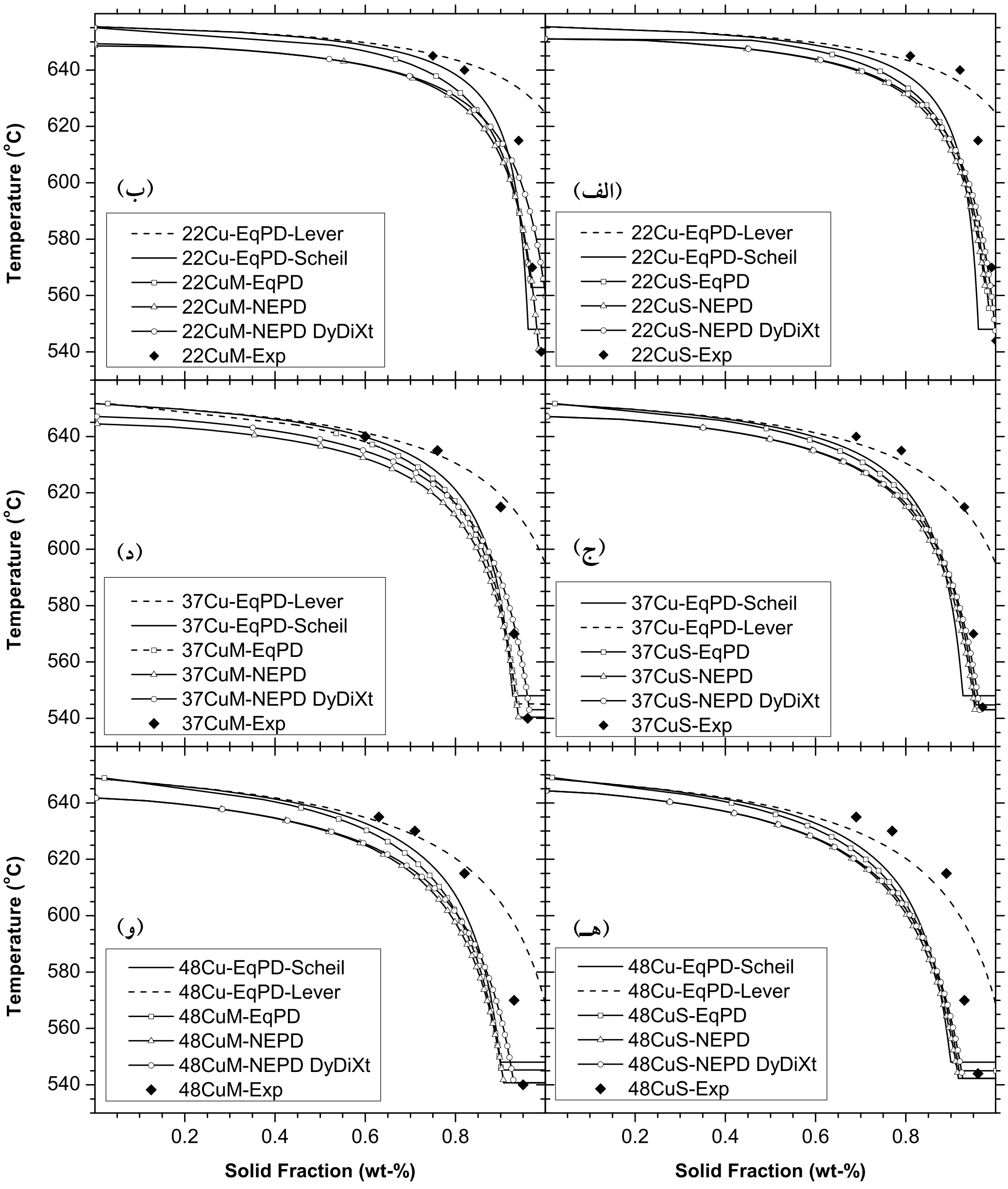
٢- در ترکیب شیمیایی ثابت، با افزایش سرعت سرد شدن از ۰/۰۰۸ به ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه مقدار فاز مذاب افزایش می‌یابد که به طور عمده به خاطر افزایش مادون انجماد با افزایش سرعت سرد شدن می‌باشد.

٣- در آلیاژهای مختلف، تعدادی از دماهای کوینچ مشابه است. در یک سرعت سرد شدن ثابت با افزایش غلظت عنصر آلیاژی مقدار مذاب در این دماهای کوینچ مشابه افزایش می‌یابد.

برای تحلیل نتایج فوق از منحنی‌های انجماد استفاده گردید. منحنی‌های حاصل از محاسبات قانون اهرم و معادله شایل بر اساس نمودار فازی تعادلی و محاسبه بر اساس مدل عددی برای حالت‌های EqPD، NEPD و NEPD-DyDiXt در شکل (١٢) آمده است. بر اساس شکل مشخص است که در ابتدای انجماد نتایج تجربی انحراف زیادی از کلیه منحنی‌های انجماد محاسبه شده دارند. اما در انتهای انجماد منحنی‌هایی که نفوذ برگشتی به درون جامد را در نظر می‌گیرند تخمین بسیار بهتری از درصد فاز نهایی (مقدار فازهای یوتکتیک) ارایه می‌کند. در بین این حالت‌ها مدلی که دینامیک نفوذ در حین انجماد را در نظر می‌گیرد (NEPD-DyDiXt)، بهتر از سایر مدل‌ها مقدار نهایی فازها را تخمین می‌زند. البته حتی در این حالت‌ها نیز نمونه‌های سری 48CuS انحراف قابل توجهی را نشان می‌دهند.

جدول ٦ نتایج متالوگرافی کمّی نمونه‌های کوینچ شده آلیاژ آلومینیوم-مس

نام نمونه	کسر فاز مذاب کوینچ شده (wt.%)	فاصله بازوهای دندریتی (µm)
22CuS1	١٨/٨	١٥٣/٦
22CuS2	٨/٤	١٦٤/٥
22CuS3	٤/٣	٢٢٠/٥
22CuS4	١/١	٣٠٦/٨
22CuM1	٢٤/٩	٦٤/٥
22CuM2	١٨/٥	٩١/٧
22CuM3	٦	١١٠/٢
22CuM4	٣	١٢١/٤
37CuS1	٣٠/٨	١٣٣/٧
37CuS2	٢٠/٨	١٥٤/٥
37CuS3	٦/٨	١٨٦/٩
37CuS4	٤/٧	٢٦٥/٥
37CuM1	٤٠/٤	٦٦/١
37CuM2	٢٤/١	٧٧/٣
37CuM3	١٠	١٠١/٣
37CuM4	٧/٤	١١٣
48CuS1	٣٠/٨	١٣٤
48CuS2	٢٣	١٤٤/٥
48CuS3	١١/٣	١٧٦/١
48CuS4	٦/٩	٢٣٣/٤
48CuM1	٣٦/٦	٦٩/٣
48CuM2	٢٨/٨	٨٣/٢
48CuM3	١٨/٤	٩٦/٩
48CuM4	٧/٢	١٠٨/٣



شکل ۱۲ منحنی‌های انجماد محاسبه شده بر اساس حالت‌های EqPD، NEPD و NEPD DyDiXt به همراه منحنی‌های محاسبه شده با قانون اهرم و معادله شایل بر اساس نمودار فازی تعادلی در مقایسه با مقادیر تجربی برای نمونه‌های سری الف) 22CuS، ب) 22CuM، ج) 37CuS، د) 37CuM، هـ) 48CuS، و) 48CuM

بر اساس نتایج این بخش شکل‌گیری ریزساختار را می‌توان به شرح زیر توصیف نمود: با شروع انجماد دندریت‌های اولیه در مذاب تشکیل شده و شروع به رشد می‌کنند. سرعت انجماد در ابتدا بسیار زیاد است و با ادامه یافتن فرایند انجماد، کاهش می‌یابد (شیب منحنی‌های انجماد). با کاهش دما ابعاد ریزساختار با رشد و درشت شدن همزمان دندریت‌ها افزایش می‌یابد. فاز مذاب به طور پیوسته کاهش یافته و غلظت عنصر آلیاژی در آن افزایش می‌یابد. در مراحل انتهایی انجماد (مقایسه ریزساختار نمونه‌ها در دماهای ٦١٥ و ٥٧٠°C) درشت شدن بازوهای دندریتی با مکانیزم یکپارچه شدن رخ داده و زمینه‌ای پیوسته از α_{Al} اولیه بوجود می‌آید. جزیره‌های مذاب باقی مانده بین دندریت‌ها در صورت رسیدن به ترکیب یوتکتیک به مخلوط فازهای یوتکتیک

($\alpha_{Al}+Al_2Cu$) تبدیل می‌شوند

علت انحراف تعدادی از نمونه‌ها از کلیه مدل‌هـا در ابتدای انجماد دقیقاً مشخص نمی‌باشد. انحراف در دمای بالا ممکن است به خـاطر خطـای ذاتـی آزمـون مـورد استفاده یا خطای اندازه‌گیری درصد فازهـا باشـد. یـک علت آن می‌تواند به ماهیت این آزمون ارتباط یابـد. بـر اساس منحنی‌های انجماد مشـخص اسـت کـه سـرعت انجماد در ابتدای انجماد بسیار زیاد است لـذا بـه یـک کوینچ بسیار سریع نیاز است تا سـاختار دمـای کـوینچ، پس از فرایند کوینچ حفظ شود. در واقع در حین فرایند کوینچ مقداری فاز جامد در نمونه شکل خواهد گرفـت که مقدار آن به کیفیت کـوینچ و دمـای کـوینچ وابسـته است. البته با توجه به ایـن کـه نمونـه پـس از ورود بـه حمام کوینچ به طور کامل در آب فرو رفته و در تمـاس مستقیم با آب قرار می‌گیرد باید سرد شدن پس از ورود نمونه به حمام کوینچ بسیار موثر باشد. لذا اثر این عامل به نظر اندک می‌باشد. همچنین تعیین درصد فـاز جامـد در دمای بالا مشکل است. چرا که در دمای بـالا مقـدار مذاب بسیار زیاد است و فقط قسـمتی از آن در فراینـد انجماد شرکت می‌کند. لذا کسری از مذاب که در فاصله دورتری از فاز جامد قرار گرفته است در فرایند انجمـاد شرکت نمی‌کند و نباید در نظر گرفته شـود. لـذا کمّیـت جدیدی به نام کسـر حجمـی موضـعی جامـد اسـتفاده مـی‌شـود. در ایـن حالـت فقـط مـذاب بـین بازوهـای دندریت‌ها در نظر گرفته شـده و مـذابی کـه در اطـراف آن‌ها است در نظر گرفته نمـی‌شـود. لـذا مقـدار مـذاب اندازه‌گیری شده کمتر از مقدار واقعی آن خواهد بـود و در نتیجه مقدار جامد بیشتر از مقدار واقعی اندازه‌گیـری می‌شود. انحراف‌های مشابهی در نتایج سایر محققهـایی که از آزمون کوینچ در حین انجماد برای بررسی انجماد استفاده کرده‌اند، دیده شده است[28,29].

ریزساختار نمونه‌های کـوینچ نشـده در شـکل (١٣) دیده می‌شود. ساختار کلیه نمونه‌هـا از فـاز اولیـه α_{Al} و مخلوط فازهای یوتکتیک تشکیل شده اسـت. بـا تغییـر غلظت عنصر آلیاژی یا با تغییر سرعت سرد شدن مقدار این فازها تغییر می‌کند. نتایج متالوگرافی کمّی در جدول (٧) آمده است. بر اساس نتایج کمّی جـدول (٧)، بـرای کلیه آلیاژها، در یک سرعت سرد شدن ثابت با افـزایش مقدار عنصر آلیاژی، درصد مخلـوط یوتکتیـک افـزایش می‌یابد. چون کلیه این آلیاژها باید به صـورت تـک‌فـاز منجمد شوند، یوتکتیک به وجود آمده، غیر تعادلی بوده و مـی‌تـوان آن را بـه عنـوان معیـاری از جـدایش میکروسـکوپی در نظـر گرفـت. لـذا مـی‌تـوان چنـین نتیجه‌گیری کرد که با افزیش مقدار مس مقدار جـدایش میکروسکوپی نیز افزایش میابد.

فاصله بازوهای دندریتی پـارامتر مهمـی در مطالعـه ریزساختار و هم‌چنین بـه عنـوان اطلاعـات ورودی در مدل‌سازی آن می‌باشـد. نتـایج حاصـل از انـدازه‌گیـری فاصله بازوهای ثانویه دندریتی برای نمونه‌هـای کـوینچ شده در حین انجماد و پس از پایان انجماد به ترتیب در جدول‌های (٦) و (٧) ذکر شده است. بـر اسـاس نتـایج مشخص است که در یـک آلیـاژ معـین در هـر یـک از سرعت‌های سرد شدن ٠/٠٠٨ یا ٠/٠٨٣ درجه بـر ثانیـه با کاهش دمای کوینچ فاصله بازوهای دندریتی افـزایش می‌یابد. این مسئله نشان‌دهنده درشـت شـدن بازوهـای ثانویه دندریتی در حـین انجمـاد اسـت. درشـت شـدن بازوهای ثانویه دندریتی به صورت یک تابع نیمه تجربی بر اساس زمان انجماد با استفاده از معادله (١٨) محاسبه می‌شود[30].

$$(\lambda_t)^3 - (\lambda_0)^3 = k_t \times t \qquad (١٨)$$

کـه در ایـن رابطـه λ_t، λ_0 و t فاصـله بازوهـای ثانویـه دندریتی در زمان t، فاصله بازوهای ثانویـه دنـدریتی در ابتدای انجماد و زمان انجماد هستند. پـارامتر k_t ضـریب ثابت درشت شدن می‌باشد کـه بـا توجـه بـه اطلاعـات تجربی تعیین می‌شود. بعضی از محققین مقدار λ_0 را دو برابر شعاع نوک دندریت در نظر گرفته‌اند[1]. مقـدار λ_0 در ابتدای انجماد مهم است اما با گذر زمـان اهمیـت آن کاهش یافته و می‌توان از آن در مقابل λ_t صرف‌نظر کرد.

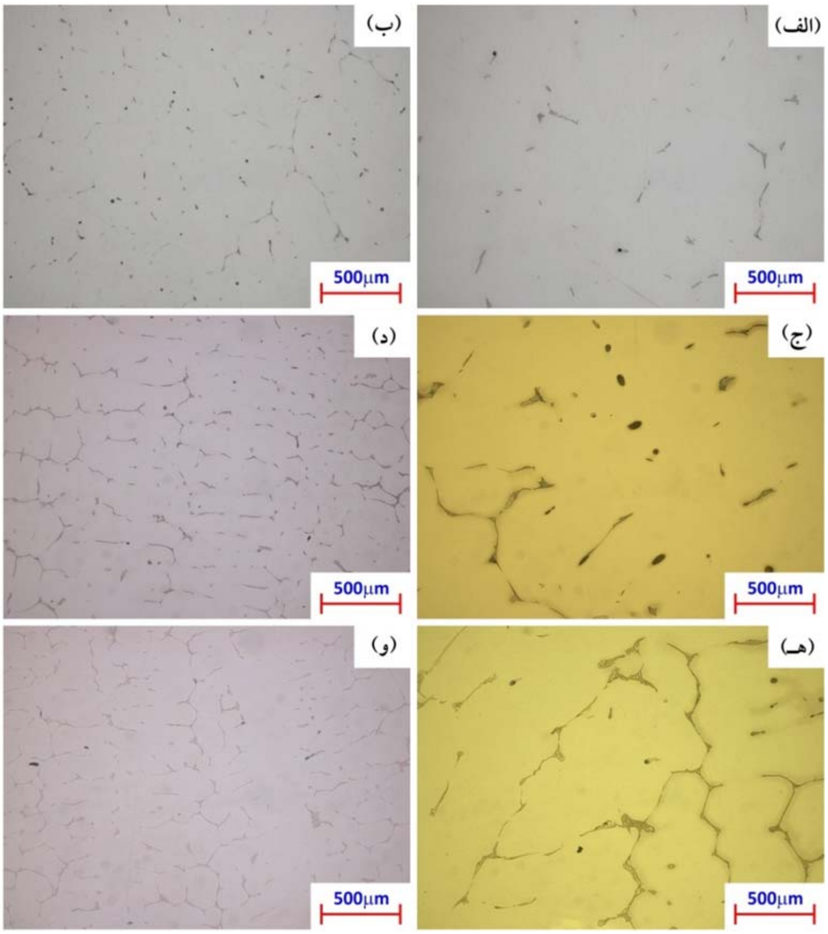
در صورتی که از مقدار λ_0 صرف‌نظر شود و ارتباط بین ترکیب شیمیایی و فاصله بازوهای دندریتی هم به صورت نمایی در نظر گرفته شود[31]. می‌توان رابطه (۱۹) را برای درشت شدن ارایه کرد.

$$\lambda_{t,C_0} = k_{t,C_0} \times C_0^{-m} \times t^{0.33} \quad (۱۹)$$

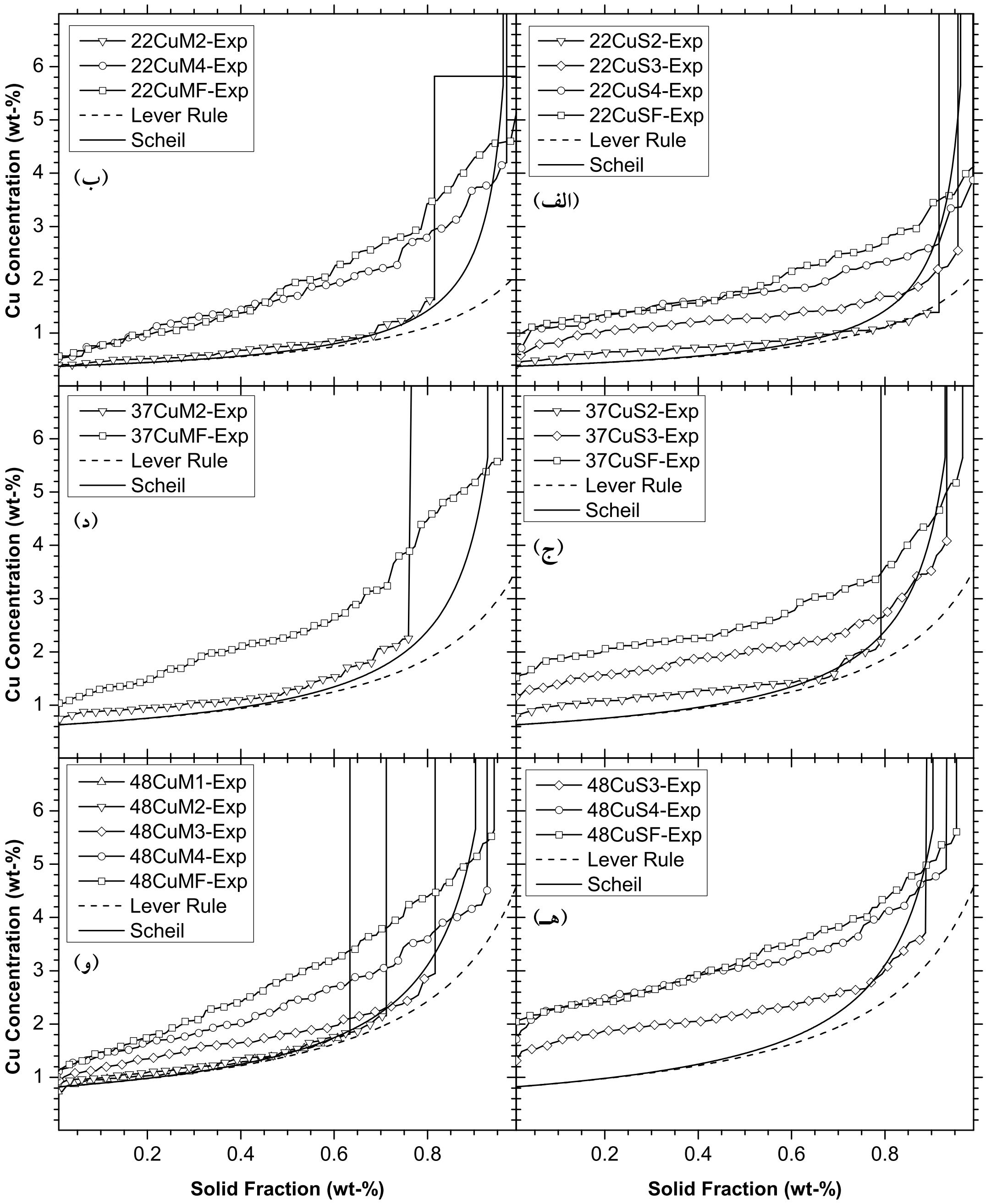
که در آن m و k_{t,C_0} دو ضریب ثابت هستند که با استفاده از اطلاعات تجربی تعیین می شوند. مقدار m و k_{t,C_0} در این پژوهش با استفاده از روش حداقل مربعات به ترتیب ۰/۲۲ و ۱۶/۶ تخمین زده شد.

جدول ۷ نتایج متالوگرافی کمّی نمونه‌های کوینچ نشده آلیاژ آلومینیوم–مس

نام نمونه	کسر یوتکتیک (wt.%)	فاصله بازوهای دندریتی (µm)
25CuSF	۰/۰	۳۲۶/۸
25CuMF	۱/۰	۱۲۲/۷
35CuSF	۳/۵	۲۶۹/۵
35CuMF	٤/٤	۱۲۲/٤
45CuSF	٤/۳	۲۶۳/۷
45CuMF	۵/۰	۱۱۲



شکل ۱۳ ریزساختار نمونه‌هایی که پس از پایان انجماد کوینچ شده‌اند. الف) 22CuSF، ب) 22CuMF، ج) 37CuSF ، د) 37CuMF، هـ) 48CuSF، و) 48CuMF کلیه تصاویر در بزرگ‌نمایی ۵۰ برابر هستند



شکل ١٤ پروفیل‌های غلظتی تجربی نمونه‌های آنالیز حرارتی تفاضلی برای سری‌های الف) 22CuS، ب) 22CuM، ج) 37CuS، د) 37CuM، هـ) 48CuS، و) 48CuM

پروفیل های غلظتی. پروفیل‌های غلظتی اندازه‌گیری شده تجربی در شکل (١٤) آمده است. در این شکل پروفیل غلظتی محاسبه شده با استفاده از معادله شایل نیز برای مقایسه رسم شده است. برای رسم این منحنی از رابطه (١) استفاده و فرض گردید که ضریب جدایش ثابت و مقدار آن ٠/١٧ می‌باشد. بر اساس این نتایج دیده می‌شود که در حین فرایند انجماد پروفیل غلظتی به سمت بالا حرکت می‌کند. این امر نشان‌دهنده نفوذ برگشتی به درون جامد است. در سرعت سرد شدن ٠/٠٠٨ درجه بر ثانیه در انتهای انجماد اختلاف چندانی در قسمت ابتدایی منحنی‌ها دیده نمی‌شود (نمونه‌های کوینچ شده در دمای ٥٧٠°C و پس از پایان انجماد در

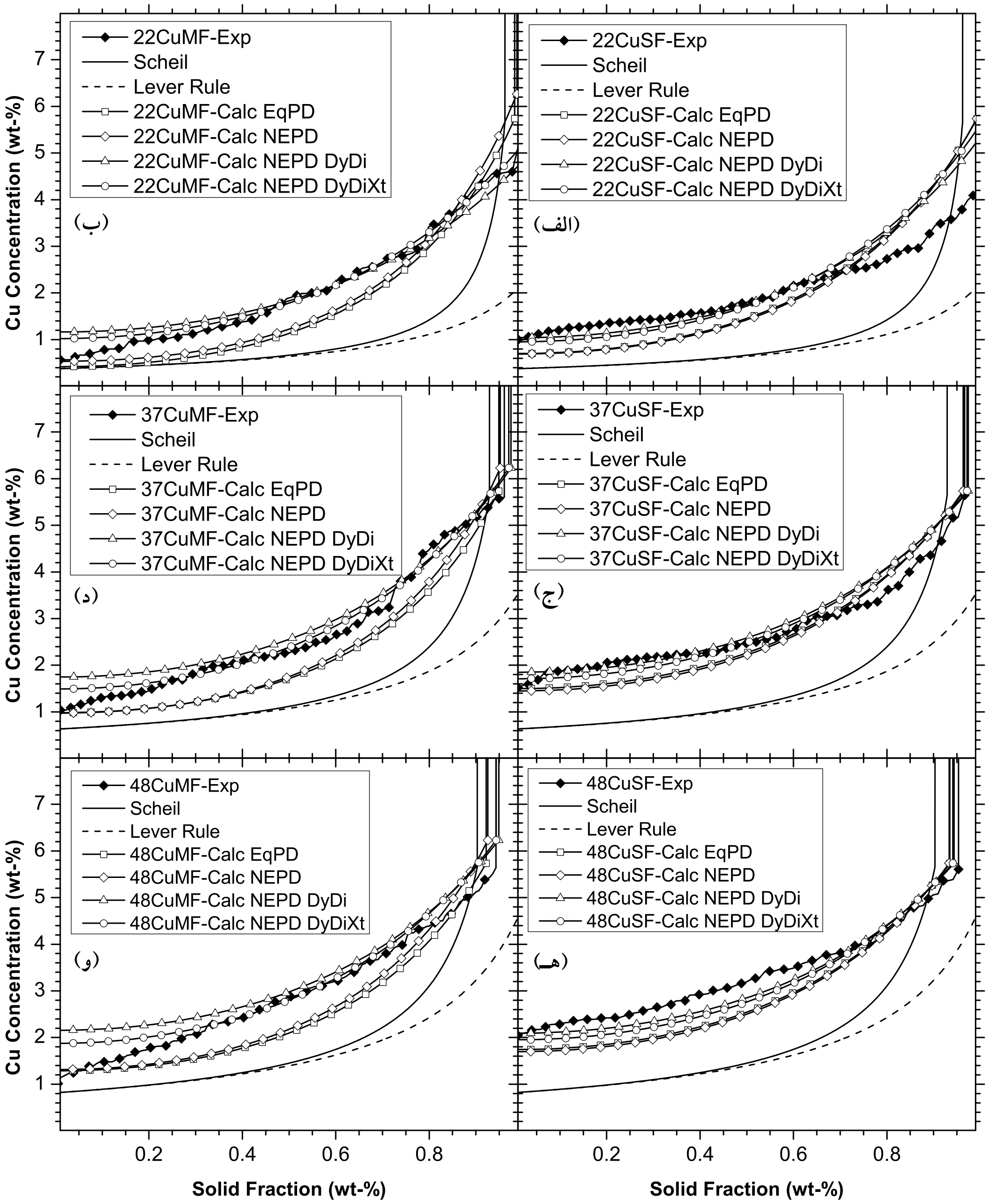
کسر حجمی کمتر از ۵۰%). با توجه به این که در این سرعت سرد شدن ابعاد ریز ساختار بسیار درشت است، مدت زمان بین آخرین دمای کوینچ و پایان انجماد به اندازه کافی نمی‌باشد تا نفوذ برگشتی به درون جامد باعث بالا رفتن ابتدای پروفیل شود. اما در ابتدای انجماد که ابعاد ریزساختار کوچک‌تر و دما بالاتر است و نفوذ در اعماق بیش‌تری از ریزساختار اتفاق می‌افتد، اختلاف زیادی بین پروفیل‌ها مشاهده می‌شود. مورد مشابهی در سرعت سرد شدن ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه اما با شدت کم‌تر دیده می‌شود که به خاطر ساختار ریزتر آن نسبت به سرعت ۰/۰۰۸ درجه بر ثانیه می‌باشد. در سرعت ۰/۰۰۸ درجه بر ثانیه پروفیل‌ها شکل مسطح‌تری دارند اما با افزایش سرعت سرد شدن به ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه شکل آنها (به ویژه پس از پایان انجماد) بیش‌تر به منحنی شایل شبیه می‌شود که نشان‌دهنده کاهش نفوذ برگشتی به درون فاز جامد با افزایش سرعت سرد شدن می‌باشد.

پروفیل‌های غلظتی محاسبه شده در شکل (۱۵) آمده است. بر اساس نتایج محاسبات (شکل‌های (۱۲) و (۱۵)) مشخص است که در نظر گرفتن شرایط غیر تعادلی بهتر از سایر حالت‌ها نتایج تجربی را تخمین می‌زند. در این رابطه، اگر فقط شرایط ترمودینامیکی غیر تعادلی در نظر گرفته شود (حالت NEPD)، بهبود کافی در توافق بین نتایج تجربی و محاسباتی نسبت به حالت EqPD به وجود نمی‌آید. اما در نظر گرفتن شرایط سینتیک غیر تعادلی (حالت NEPD DyDiXt) منجر به بهبود نتایج به طور مؤثرتری می‌شود. بر اساس این یافته‌ها می‌توان نتیجه‌گرفت که با تصحیح هم‌زمان نمودار فازی و ضریب نفوذ، همبستگی بین نتایج تجربی و محاسباتی بهبود قابل ملاحظه‌ای یافته است.

تهی‌جاها تنها عیوب بلوری هستند که در هر دما مقدار تعادلی‌ای از آن‌ها در شبکه وجود دارد. وجود تهی‌جاها تعدادی از خواص مثل ظرفیت گرمایی ماده را تحت تأثیر قرار می‌دهد[32]. در فلزات و آلیاژهای فلزی، نفوذ اتمی به شدت وابسته به غلظت تهی‌جاها می‌باشد و مکانیزم اصلی نفوذ در مواد فلزی مکانیزم تهی‌جا است[33]. در صورت تغییر مقدار تهی‌جاها از غلظت تعادلی به غیرتعادلی، بسیاری از خواص مواد، مثل نقطه ذوب یا ظرفیت گرمایی ویژه، تحت تأثیر قرار می‌گیرد[19-13]. به غیر از تحقیقات فردریکسون و همکارانش[19-13]، در مورد اثر سرعت سرد شدن بر نمودار فازی تعادلی از نقطه نظر تهی‌جاهای اضافی، تحقیقات دیگری انجام نشده و حتی در تحقیقات آن‌ها نیز در مورد اثر تهی‌جاهای اضافی بر نفوذ بررسی تحلیلی انجام نگرفته است. در تعدادی از تحقیقات اثر سرعت انجماد بر تشکیل شدن، نوع و مقدار عیوب غیر تعادلی بررسی گردیده که به طور عمده در فلزات خالص می‌باشد[34]. همچنین این بررسی‌ها فقط برای مطالعه خود عیوب انجام شده و در مورد اثر آن‌ها بر فرایند انجماد بحثی نشده است.

بر اساس نتایج تحقیق حاضر چنین به نظر می‌رسد که اثر تهی‌جاهای اضافی بر نفوذ بیشتر از اثر آن‌ها بر ترمودینامیک است. اثر تهی‌جاهای اضافی بر فرایند نفوذ در فرایندهایی مثل رسوب سختی [۳۵]، بمباران سطح با یون‌های پر انرژی [۳۶] و تغییر فرم پلاستیک شدید [۳۷] قبلاً بررسی شده اما بر اساس اطلاعات محققین حاضر در انجماد مطالعه چندانی بر آن انجام نشده است. در فرایند رسوب سختی، در حین فرایند محلول‌سازی در دمای بالا مقدار تعادلی تهی‌جاها در ماده وجود دارد که با آبدهی نمونه برای تولید محلول جامد فوق اشباع، کسر زیادی از تهی‌جاهای تعادلی در دمای محلول‌سازی در دمای محیط باقی می‌ماند و این تهی‌جاها منجر به افزایش سینتیک رسوب گذاری در فرایند پیرسازی می‌شود. این امر به خاطر تشکیل شدن «جفت‌های تهی‌جا- عنصر محلول» و در نتیجه افزایش سرعت نفوذ عنصر محلول می‌باشد. مدل «پمپ‌های

تهی‌جا» در این زمینه مورد قبول مجامع علمی می‌باشد[38]. بررسی تجربی مستقیم تهی‌جاها دشوار است و معمولاً اثر آنها به طور غیر مستقیم در نظر گرفته می‌شود. به ویژه در تحقیق حاضر فرایند بسیار پیچیده است، چرا که اثر تهی‌جاها به طور عمده در حین انجماد در دمای بالا رخ می‌دهد و پس از پایان انجماد و در حین سرد شدن تا دمای محیط مشخصه‌های آن‌ها تغییرات زیادی را نشان می‌دهد. لذا لازم است تا از روش‌های درجا برای مشخصه‌یابی آن‌ها استفاده کرد که تا کنون گزارشی در این مورد منتشر نشده است.



شکل ۱۵ نتایج محاسبه پروفیل غلظتی در نمونه‌هایی که پس از پایان انجماد کوینچ شده‌اند. برای نمونه الف) 22CuSF، ب) 22CuMF، ج) 37CuSF، د) 37CuMF، هـ) 48CuSF، و) 48CuMF

بر اساس مطالب فوق چنین به نظر می‌رسد که تهی‌جاهای غیر تعادلی در حین فرآوری مواد با روش‌های مختلف در ماده شکل می‌گیرند و بر روی خواص مواد مؤثر هستند. در تحقیق حاضر نیز اثر تهی‌جاهای اضافی بر انجماد، به طور عمده با استفاده از مدل‌سازی، بررسی گردید و نتایج محاسبات نشان می‌دهد که در نظر گرفتن اثر تهی‌جاهای اضافی بر فرایند انجماد توصیف بهتری از شکل‌گیری ریزساختار و توزیع عناصر آلیاژی در آن ارایه می‌کند.

نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر جدایش میکروسکوپی در آلیاژهای دوتایی آلومینیوم- مس حاوی ۲/۲، ۳/۷ و ٤/۸ درصد وزنی مس با استفاده از آنالیز حرارتی و مدل‌سازی عددی بررسی گردید. نتایج آزمون‌های تجربی بررسی جدایش میکروسکوپی با نتایج مدل‌سازی بدون و با تصحیح اطلاعات ترمودینامیکی و سینتیکی مقایسه گردید و نتایج زیر حاصل شد:

۱- بر اساس نتایج آنالیز حرارتی تفاضلی و بررسی ریزساختار در کلیه نمونه‌های مورد بررسی، ساختار نهایی شامل دندریت‌های فاز α_{Al} اولیه و مخلوط یوتکتیک است. حتی در آلیاژی به رقیقی ۲/۲ درصد وزنی مس و سرعت سرد شدن بسیار آهسته ۰/۰۰۸ درجه بر ثانیه باز هم اندکی فاز یوتکتیک در نمونه قابل مشاهده است که نشان‌دهنده ماهیت غیر تعادلی فرایند انجماد است.

۲- در نمونه‌های کوینچ شده، در ترکیب شیمیایی ثابت، با افزایش سرعت سرد شدن از ۰/۰۰۸ به ۰/۰۸۳ درجه بر ثانیه مقدار فاز مذاب افزایش می‌یابد که به طور عمده به خاطر افزایش مادون انجماد با افزایش سرعت سرد شدن می‌باشد. همچنین در یک سرعت سرد شدن ثابت، با افزایش غلظت عنصر آلیاژی مقدار مذاب در دماهای کوینچ مشابه افزایش می‌یابد. اطلاعات ترمودینامیکی و سینتیکی تصحیح شده به تخمین ضعیف‌تر درصد فازها در ابتدای انجماد و تخمین بهتر آن‌ها در انتهای انجماد، نسبت به اطلاعات تصحیح نشده منجر می‌شوند.

۳- در نمونه‌های کوینچ شده پروفیل‌های غلظتی تجربی با کاهش دما به سمت بالا (غلظت‌های بالاتر) حرکت می‌کنند. این مسئله نشان دهنده نفوذ برگشتی به درون جامد می‌باشد.

٤- نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که استفاده از اطلاعات ترمودینامیکی و سینتیکی تعادلی نتایج رضایت‌بخشی در محاسبه پروفیل غلظتی به دست نمی‌دهد. با در نظر گرفتن تصحیح ترمودینامیکی نمودار فازی، بهبود کافی در نتایج حاصل نمی‌شود. اما در تصحیح هم‌زمان نمودار فازی و ضریب نفوذ منجر به بهبود مؤثری در انطباق نتایج شبیه‌سازی و تجربی می‌گردد.

تقدیر و تشکر

نگارندگان این اثر از پشتیبانی پروفسور هسه فردریکسون از موسسه تحقیقات سلطنتی فن‌آوری سوئد (KTH) برای پشتیبانی در اجرای آزمون‌های تجربی قدردانی می‌کنند. محمد حسن عوض‌کننده قراول از وزارت علوم، تحقیقات و فن‌آوری برای کمک مالی در طول دوران فرصت ٦ ماهه مطالعاتی تشکر می‌کند. همچنین از آقایان حاجی محمد محموند و سعود سلیم از گروه ریخته‌گری فلزات KTH به خاطر کمک در انجام آزمون‌های تجربی تشکر می‌شود.

مراجع

1. Kraft T., Rettenmayr M., Exner H.E., “An Extended Numerical Procedure for Predicting Microstructure and Microsegregation of Multicomponent Alloys”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 4, pp. 161–177, (1996).
2. Voller V.R., “A Semi-Analytical Model of Microsegregation and Coarsening in a Binary Alloy”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 197, pp. 333–340, (1999).
3. Shin Y.H., Kim M.S., Oh K.S., Yoon E.P., Hong C.P., “An Analytical Model of Microsegregation in Alloy Solidification”, *ISIJ International*, Vol. 41, pp. 158–163, (2001).
4. Dong H.B., “Numerical Modelling and Experimental Investigation of Microsegregation in Al-4.45 wt pct Cu: Effect of Dendrite Joining”, *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 21, pp. 753–758, (2005).
5. Du Q., Eskin D.G., Jacot A., Katgerman L., “Two-Dimensional Modelling and Experimental Study on Microsegregation During Solidification of an Al–Cu Binary Alloy”, *Acta Materialia*, Vol. 55, pp. 1523–1532, (2007).
6. Kasperovich G., Volkmann T., Ratke L., Herlach D., “Microsegregation During Solidification of an Al-Cu Binary Alloy at Largely Different Cooling Rates (0.01 to 20,000 K/s): Modeling and Experimental Study”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 39, pp. 1183–1191, (2008).
7. Battle T.P., “Mathematical Modelling of Solute Segregation in Solidifying Materials”, *International Materials Reviews*, Vol. 37, pp. 249–270, (1992).
8. Glicksman M.E., Hills R.N.,” Non-Equilibrium Segregation During Alloy Solidification”, *Philosophical Magazine A*, Vol. 81, pp. 153–159, (2001).
9. Yan X., Xie F., Chu M., Chang, Y.A., “Microsegregation in Al–4.5Cu wt.% Alloy: Experimental Investigation and Numerical Modeling”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 302, pp. 268–274, (2001).
10. Liang H., Kraft T., Chang Y.A., “Importance of Reliable Phase Equilibria in Studying Microsegregation in Alloys: Al–Cu–Mg”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 292, pp. 96–103, (2000).
11. Kurum E.C., Dong H.B., Hunt J.D., “Microsegregation in Al-Cu Alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, pp. 3103–3110, (2005).
12. Mortensen A., “On the influence of coarsening on microsegregation”, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 20, pp. 247–253, (1989).
13. Fredriksson H., Arai Y., Emi T., Haddad-Sabzevar M., Shibata H., “Melting Temperature, Transformation and Metastable Phase Diagram of Rapidly Solidified Ag-Cu Alloys”, *Materials Transactions JIM*, Vol. 39, pp. 587–595, (1998).
14. Fredriksson H., Haddad-Sabzevar M., Hansson K., Kron J., “Theory of Hot Crack Formation”,

Materials Science and Technology, Vol. 21, pp. 521–529, (2005).

15. Mahmoudi J., Fredriksson H., “Modelling of Solidification for Copper-Base Alloys During Rapid Solidification Processing”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 226-228, pp. 22–27, (1997).
16. Mahmoudi J., Fredriksson H., “Thermal Analysis of Copper-tin Alloys During Rapid Solidification”, *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 4977–4987, (2000).
17. Fjellstedt J., Fredriksson H., “An Experimental and Theoretical Study of the Microsegregation in Al-6% Cu and Al-2% Si Alloys”, Proceeding of the international conference on solidification science and processing: outlook for the 21st century, Bangalore, India, (2001).
18. Fjellstedt J., Fredriksson H., “On the crystallization process of hypoeutectic Al-6% Cu, unmodified and Sr-modified Al-2% Si solidified alloys”, *Advanced Engineering Materials*, Vol. 5, pp. 24–32, (2003).
19. Fredriksson H., Jacobson N., “The effect of interface kinetics on crystallization processes of alloys at high cooling rate”, *Key Engineering Materials*, Vol. 871-83, pp. 59–70, (1993).
20. Gungor M.N., “A statistically significant experimental technique for investigating microsegregation in cast alloys”, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 20, pp. 2529–2533, (1989).
21. Dinsdale A.T., SGTE data for pure elements, Calphad, Vol. 15, pp. 317–425, (1991).
22. Wollenberger H.J., Point Defects, in: “Physical Metallurgy”, 4th ed., Vol. 2, R.W. Cahn and P. Hanssen (eds.), *Elsevier Science B.V.*, Netherland, p. 1629, (1996).
23. Gale W.F., Totemeier T.C., “Smithells Metals Reference Book”, 8th edition, *Elsevier Butterworth-Heinemann Publications*, USA, (2004).
24. Sundarraj S., Voller V.R., “The binary alloy problem in an expanding domain: the microsegregation problem”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 36, pp. 713–723, (1993).
25. Tanzilli R.A., Heckel R.W., “Numerical solutions to the finite, diffusion-controlled, two-phase, moving-interface problem (with planar, cylindrical, and spherical interfaces)”, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 242, pp. 2312–2321, (1968).
26. Lee J.-H., Liu S., Miyahara H., Trivedi R., “Diffusion-coefficient measurements in liquid metallic alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 35, pp. 909–917, (2004).
27. Du Y., Chang Y.A., Huang B., Gong W., Jin Z., Xu H., Yuan Z., Liu Y., He Y., Xie F.-Y, “Diffusion coefficients of some solutes in FCC and liquid Al: critical evaluation and correlation”, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 363, pp. 140–151, (2003).
28. Chen S.W., Huang C.C., “Solidification curves of Al-Cu, Al-Mg and Al-Cu-Mg alloys”, *Acta Materialia*, Vol. 44, pp. 1955-1965, (1996).
29. Korojy B., Ekbom L., and Fredriksson, H., “Microsegregation and Solidification Shrinkage of Copper-Lead Base Alloys”, *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2009, pp. 1-9, (2009).

30. Fredriksson H., Akerlind U., “Solidification and crystallization processing in metals and alloys”, John Wiley & Sons Ltd. publication, UK, pp. 475-586, (2012).
31. Roosz A., Halder E., Exner H.E., “Numerical calculation of microsegregation in coarsened dendritic microstructures”, *Materials Science and Technology*, Vol. 2, pp. 1149-1155, (1986).
32. Kraftmakher Y., “Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals”, *Physics Reports*, Vol. 299, pp. 79-188, (1998).
33. Porter D.A., Easterling K.E., “Phase Transformation in Metals and Alloys”, Chapman & Hall, UK, pp. 60-109, (1992)
34. Nagai Y., Tang Z., Inoue K., Hasegawa M., Ohkubo H., “Vacancy-solute binding energies in aluminum by positron annihilation”, *Materials Science Forum*, Vol. 445, pp. 165-167, (2004).
35. Ferragut R., Dupasquier A., Macchi C.E., Somoza A., Lumleyd R.N., Polmear I.J., “Vacancy–solute interactions during multiple-step ageing of an Al–Cu–Mg–Ag alloy”, *Scripta Materialia*, Vol. 60, pp. 137–140, (2009).
36. Sternberg Z., Stupnisek M., “Enhanced diffusion of Cu in aluminium under low-energy ion bombardment”, *Europhysics Letters*, Vol. 71, pp. 757–762, (2005).
37. Gapontsev V.L., Koloskov V.M., “Nonequilibrium vacancy-stimulated diffusion (induced diffusion) as the main mechanism of activated alloy formation”, *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 49, pp. 503-513, (2007).

Girifalco L.A., Herman H., “A model for the growth of Guinier-Preston zones-the vacancy pump”, *Acta Metallurgica*, Vol. 13, pp. 583-590, (1965).